

ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS E INTERACCIÓN AGUA-ROCA: UN EJEMPLO EN LA CUENCA Terciaria DEL DUERO (CASTILLA Y LEÓN, ESPAÑA)

B. Sahún ¹, J.J. Gómez ², J. Lillo ³ y P. del Olmo

¹ Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas, Ministerio de Medio Ambiente, Plaza San Juan de la Cruz s/n, 28003 Madrid, (blanca.sahun@sggdph.mma.es).

² Dpto. de Estratigrafía, Facultad de C. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

³ Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles.

Resumen: La presencia de arsénico en las aguas subterráneas en cantidades nocivas para la salud constituye un problema de primordial importancia a escala internacional. En la parte suroriental de la Cuenca del Duero, los análisis multielemento realizados en aguas subterráneas han detectado contenidos de arsénico superiores al límite de potabilidad en los abastecimientos de varios municipios. Para estudiar la distribución y origen de este elemento se realizó un estudio hidroquímico sobre 514 muestras, un estudio sedimentológico en campo en 69 secciones estratigráficas y 7 sondeos, un estudio geoquímico de 553 muestras, y el estudio mineralógico de las muestras con mayores contenidos en arsénico. Se ha reconocido su origen natural y su correlación con la anomalía litogeoquímica de arsénico de la Facies Zaratán (facies palustres del Mioceno Medio). Se considera que la mayor parte del arsénico de las aguas subterráneas proviene de los materiales de esta unidad. También hay correlación con las anomalías registradas en otros intervalos sedimentarios. Además, las rocas de la sucesión Cretácico Superior-Mioceno Medio constituyen un “almacén” de arsénico potencialmente movilizable a las aguas subterráneas de la zona noroeste y a los acuíferos profundos del sector central. Se ha identificado arsénico en forma de: óxidos e hidróxidos de hierro, pirita autigénica, óxidos de manganeso, óxidos de titanio-hierro heredados, filosilicatos y coloides organominerales. La movilización de arsénico al agua subterránea corresponde a desorción de arsénico en óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, y desorción por transformación de la materia orgánica.

Palabras clave: Interacción agua-roca, hidroquímica, geoquímica, adsorción, facies palustres, arsénico.

Abstract: The presence of arsenic in groundwaters in noxious amounts for health constitutes a problem of primary importance at an international scale. Multi-element analysis carried out in the southeastern portion of the Duero Basin have detected arsenic contents above potability limits in the supplies of several towns. To study the distribution and origin of this element was carried out an hydrochemical study on 514 samples, a field sedimentological study on 69 stratigraphic sections and 7 diamond drill holes, a lithogeochemical study of 553 samples, and a mineralogical study of the samples with the highest arsenic contents. The natural origin of arsenic and its correlation with the lithogeochemical anomaly recorded in the Zaratan Facies (Middle Miocene, palustrine facies) have been recognized. It is assumed that most of the arsenic present in the groundwaters is derived from this unit. There is also a correlation with the anomalies recorded in other stratigraphic intervals. In addition, the rocks of the Upper Cretaceous-Middle Miocene succession constitute an arsenic “storage” potentially removable to the groundwaters of the northwestern zone and to the deep aquifers of the central sector. Arsenic has been identified in iron oxides, authigenic pyrite, manganese oxides, inherited titanium-iron oxides, phyllosilicates and organomineral colloids. Arsenic mobilization to groundwater corresponds to arsenic desorption from iron and manganese oxides and arsenic desorption by organic matter transformation.

Key words: Water-rock interaction, hydrochemistry, geochemistry, adsorption, palustrine facies, arsenic.

Sahún, B., Gómez, J. J., Lillo, J. y del Olmo, P. (2004): Arsénico en aguas subterráneas e interacción agua-roca: un ejemplo en la Cuenca terciaria del Duero (*Castilla y León, España*). *Rev. Soc. Geol. de España*, 17 (1-2): 137-155.

La presencia de arsénico en las aguas subterráneas en concentraciones perjudiciales para la salud constituye un problema de alta prioridad a escala internacional (e. g. Boyle *et al.*, 1998; Nriagu, 1994; Welch *et al.*,

2000; BGS-DPHE, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002; Welch y Stollenwerk, 2002). En España se ha citado la presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la Cuenca terciaria del Tajo (Aragón Sanz *et al.*,

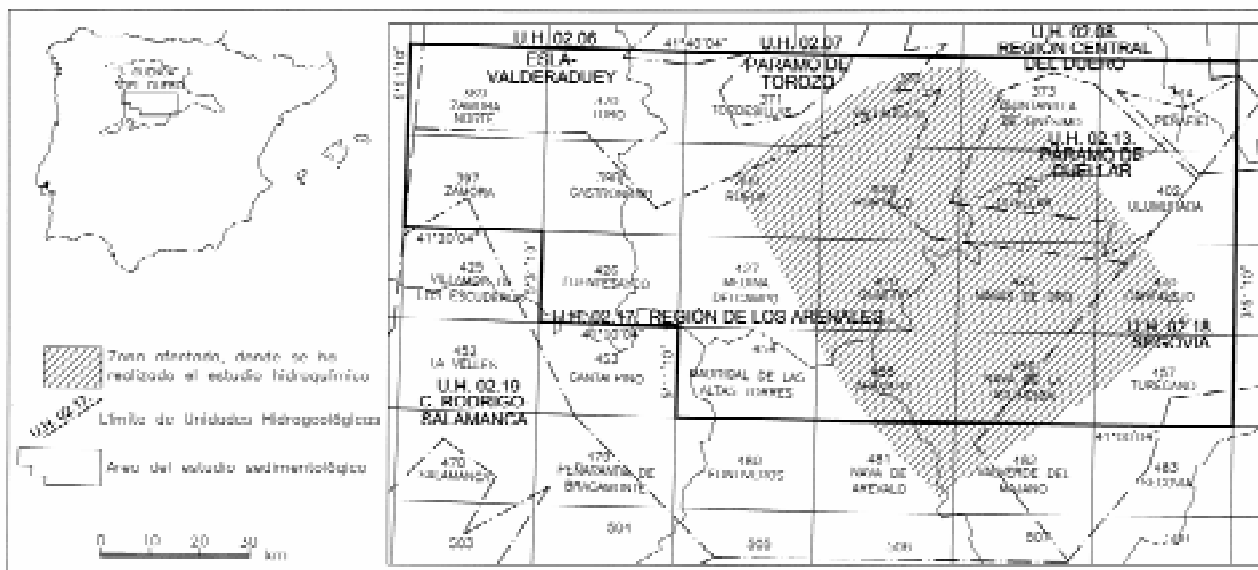


Figura 1.- Zona del estudio hidroquímico y hojas 1:50.000 comprendidas en el estudio sedimentológico.

2001; Hernández García y Fernández Ruiz, 2002) y en la Cuenca terciaria del Duero (Barroso *et al.*, 2002; García-Sánchez y Alvarez-Ayuso, 2003). En las aguas de abastecimiento de algunos municipios de Ávila, Segovia y Valladolid se han detectado concentraciones de arsénico en disolución que superan el límite de potabilidad para el agua de bebida. La zona afectada (Fig. 1), con más de 4.000 km², comprende parte de las unidades hidrogeológicas de: Región de los Arenales (02.17), constituida por acuíferos detríticos terciarios; Páramo de Cuéllar (02.13), correspondiente al acuífero carbonatado del Mioceno Medio-Superior; Región Central del Duero (02.08), formada por arenas arcillosas y margas del Mioceno; y Segovia (02.18), que comprende los materiales carbonatados del Cretácico y los materiales detríticos del Terciario (Sánchez *et al.*, 1990), en las que existen numerosos núcleos urbanos que se abastecen de aguas subterráneas.

Los elevados contenidos de arsénico detectados motivaron la realización de un estudio integral en dos fases: un primer estudio hidrogeológico, (Confederación Hidrográfica del Duero, 2001 a), para definir y caracterizar la zona cuyas aguas subterráneas presentaban contenidos de arsénico inadecuados y determinar su origen; y un posterior estudio sedimentológico y geoquímico, (Sahún *et al.*, 2003), con los objetivos de determinar su contenido en las rocas y su relación con los encontrados en las aguas subterráneas, identificar las formaciones geológicas que potencialmente pueden aportar arsénico, conocer las facies y formas mineralógicas en las que se encuentra, y establecer los procesos geoquímicos que pueden intervenir en su movilización e incorporación a las aguas subterráneas. El planteamiento y metodología de trabajo se han enfocado con una perspectiva integradora, contando con la participación de un equipo técnico multidisciplinar, compuesto por especialistas en hidrogeología, geoquímica, sedimentología y mineralogía. En la figura 1, se han re-

presentado la zona afectada, abarcada en el estudio hidroquímico, y las hojas del Mapa Topográfico Nacional, a escala 1:50.000, comprendidas en el estudio sedimentológico, que se ha desarrollado en una zona más amplia, de unos 11.000 km², para encuadrar correctamente la zona afectada e incluir los afloramientos de los materiales Terciarios que rellenan la Cuenca del Duero (Fig. 2), atravesados en las captaciones con altos contenidos de arsénico.

La aproximación metodológica desarrollada en este trabajo se considera un modelo aplicable al estudio de las interacciones agua-roca y ha confirmado ser adecuada para averiguar el origen del arsénico y orientar los trabajos de localización de otras zonas con altos contenidos en este elemento.

Metodología y técnicas analíticas

El estudio hidroquímico se definió a partir de los resultados analíticos de las aguas de varios abastecimientos, facilitados por la Consejería de Salud de la Junta de Castilla y León y por la Confederación Hidrográfica del Duero. Se efectuaron dos campañas de muestreo en pozos, manantiales y rocas, con un total de 541 muestras: 514 de aguas y 27 de suelos y rocas. La primera campaña se realizó durante septiembre-octubre de 2000, al final del estiaje, con el objetivo de obtener una primera caracterización de los contenidos de arsénico al final del año hidrológico, después del período de riegos y con niveles piezométricos bajos. En total se tomaron 384 muestras: 315 de aguas subterráneas (215 en pozos, 84 en pozos excavados y 16 en manantiales), 42 de aguas superficiales, 4 de suelos y 23 de rocas. Paralelamente a la toma de muestras se realizó un inventario detallado de los puntos de agua, con el fin de evaluar las relaciones entre los contenidos de arsénico y las características constructivas y régimen de bombeo de los mismos. La segunda campaña de muestreo se desarrolló en abril-mayo de 2001, al final del período

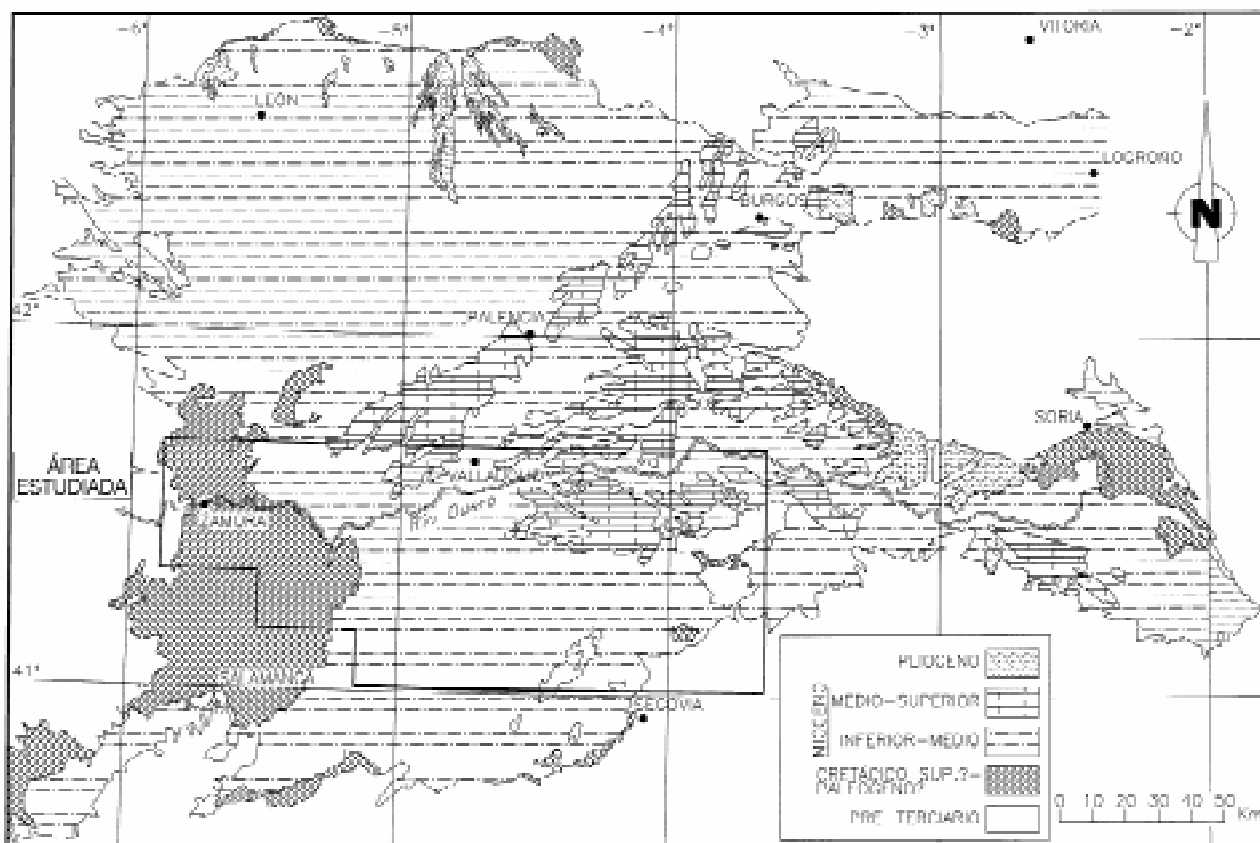


Figura 2.- Esquema geológico de la Cuenca del Duero, modificado del Mapa Geológico a escala 1:2.000.000, realizado por el IGME (2004). La edad de los materiales más antiguos que rellenan la Cuenca del Duero se ha atribuido al Paleógeno, según el mapa mencionado, y también al Cretácico Superior, según Pol *et al.* (1992).

de lluvias y con niveles piezométricos altos, con el objetivo de evaluar las variaciones producidas en los puntos con mayores contenidos. La zona cubierta por esta campaña fue similar a la de la primera, aunque el número de puntos muestreados fue menor: un total de 157 puntos; de los cuales 114 correspondieron a pozos, 31 a pozos someros, 11 a manantiales y una muestra de agua superficial. Las 514 muestras de agua fueron analizadas en el laboratorio ACTLABS (Ontario, Canadá), determinando 67 elementos mediante ICP-MS. En todos los casos se realizaron determinaciones *in situ* de parámetros inestables como: pH, conductividad eléctrica, temperatura, oxígeno disuelto y potencial redox; y se realizaron análisis químicos estándar, en el laboratorio del Centro de Análisis de Aguas (Murcia, España). Las

especies iónicas mayoritarias determinadas fueron: Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Li, B, SiO_2 , Fe, Mn y pH, conductividad y total de sólidos disueltos (TDS). En las 27 muestras de suelos y formaciones sedimentarias se efectuaron determinaciones de 34 elementos, mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA), en ACTLABS.

A partir de las conclusiones del estudio hidrogeológico, para realizar perfiles de arsénico en la zona más afectada y conocer los contenidos de las rocas en profundidad y en superficie, se proyectaron tres sondeos con recuperación de testigo, que suman un total de 967 m de perforación. Adicionalmente, después del análisis de la información geológica y geofísica disponible sobre la zona, se definió la amplitud del trabajo de campo, se seleccionaron las formaciones geológicas objeto del estudio sedimentológico y, consecuentemente, las secciones estratigráficas a realizar. Se han levantado, descrito y estudiado, a escala 1:100 y 1:200, 69 secciones estratigráficas con un espesor acumulado de 3.439 m (Fig. 3). Con objeto de homogenizar las unidades sedimentarias se ha revisado y actualizado la cartografía geológica de algunas zonas de las hojas de Tordesillas, Rueda, Medina del Campo y Madrigal de las Altas Torres. También se han estudiado 2.053 metros de testigos de sondeos, correspondientes a los realizados por la Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas que se recogen en la Tabla I y en la figura 3.

Nombre del sondeo	Longitud (m)
Hornillos	501
Cogeces	206
Megeces	260
Pollos	278
Puente Duero	300
Tordesillas	300
Bocillo	208
Total	2.053

Tabla I.- Longitud de los sondeos realizados por la Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas con recuperación de testigo y analizados en este trabajo.

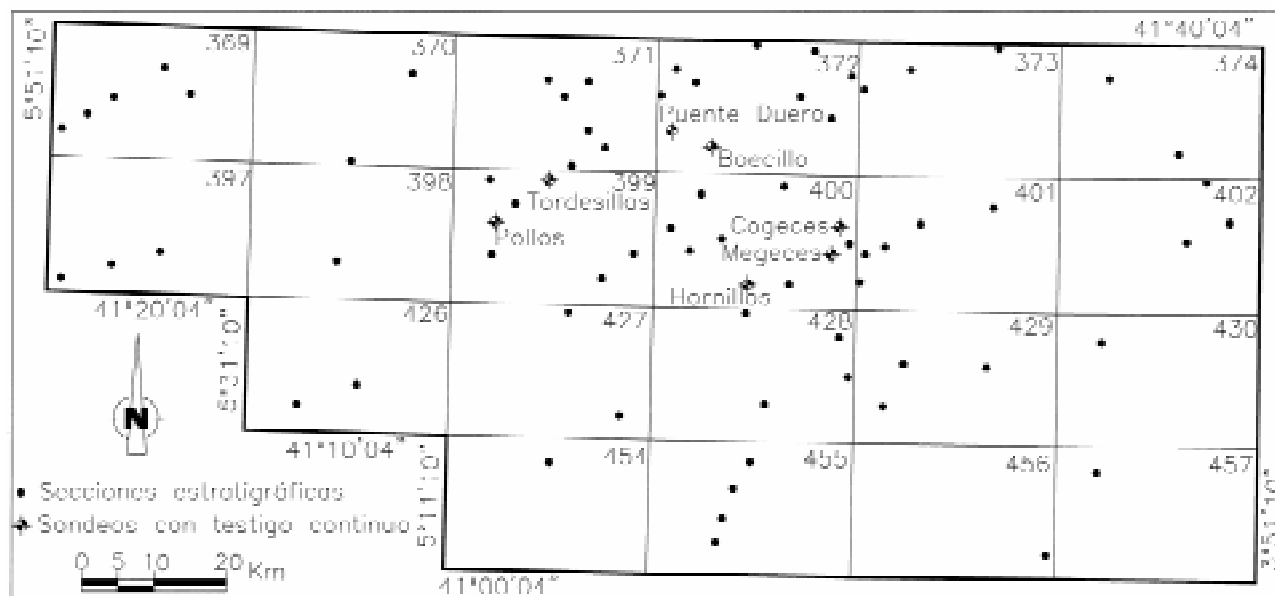


Figura 3.- Mapa de situación de sondeos con testigo y secciones estratigráficas.

La caracterización geoquímica de las 553 muestras seleccionadas, recogidas en las secciones estratigráficas (378) y en los sondeos (175), se ha realizado considerando los contenidos de 35 elementos traza, determinados mediante INAA, (As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Au y Ag). Se han obtenido las correlaciones con otros elementos traza, primero para la totalidad de las muestras y después para las que sobrepasan el valor de fondo, para el conjunto total de muestras y para las muestras de cada intervalo sedimentario. Se han determinado, mediante Fluorescencia de Rayos X, (ACTLABS), los contenidos de elementos mayores en forma de óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 y P_2O_5 , en 58 muestras, previamente seleccionadas por su contenido de arsénico (superior a 43,5 ppm, a excepción de una muestra de control con contenido de As = 32,1 ppm). Se han estudiado las correlaciones de los elementos analizados con los contenidos en arsénico, con el global de los datos y para las muestras de las rocas correspondientes a cada intervalo sedimentario.

Para comprobar la relación entre los contenidos de arsénico en rocas y la presencia de materia orgánica, se ha determinado el contenido de carbono orgánico, mediante espectroscopia (ACTLABS), de 17 muestras. Con el objetivo de conocer las especies mineralógicas en las que se encuentra el arsénico en las diferentes rocas, se ha realizado el análisis mineralógico de 131 muestras seleccionadas por tener contenidos de arsénico superiores al valor del fondo geoquímico, consistente en el estudio petrográfico de 41 muestras mediante microscopio de luz reflejada y transmitida, la realización de 101 determinaciones mineralógicas mediante Difracción de Rayos X, 43 sobre polvo total y 58 sobre agregados orientados para identificación de arcillas, y el estudio de 18 muestras mediante Microscopio Elec-

trónico de Barrido Ambiental, dotado con sistema microanalítico de Energía Dispersiva de Rayos X, con el que se han llevado a cabo 87 determinaciones, sobre preparaciones en polvo y preparaciones en probeta pulida.

Hidroquímica

El 23 % de las 315 muestras de aguas subterráneas analizadas supera el límite de potabilidad de 50 $\mu\text{g/l}$ de arsénico, establecido en la “Reglamentación Técnico Sanitaria para el abastecimiento y control de la calidad de las aguas potables de consumo humano” (Real Decreto 1138/1990, de la legislación española); y el 65 % de las muestras supera el límite de 10 $\mu\text{g/l}$, fijado en la Directiva 98/83 de la Unión Europea, aplicable a partir del 1 de enero de 2004 según el Real Decreto 140/2003 de transposición de la misma a la legislación española. En las 42 muestras de aguas superficiales no se registraron concentraciones reseñables, excepto en el río Píron, en Iscar, en el extremo sureste de la hoja 400 de Portillo (50,2 $\mu\text{g/l}$). El valor máximo se obtuvo en una captación de 40 m de profundidad, situada en Alcazarén, en la zona sur de la hoja mencionada, que con 613 $\mu\text{g/l}$ de arsénico, casi duplica al siguiente valor más elevado de la primera campaña, y con 370 $\mu\text{g/l}$ es el máximo también en la segunda campaña. Muestras tomadas en este punto, el 9 y 18 de septiembre de 2000, y analizadas en los laboratorios de la Confederación Hidrográfica del Duero dieron concentraciones de 630 $\mu\text{g/l}$ y 470 $\mu\text{g/l}$ de arsénico (Confederación Hidrográfica del Duero, 2001 a). Los siguientes contenidos más altos se localizan en el pozo, de 80 m de profundidad, destinado al abastecimiento de Hornillos de Eresma (357 $\mu\text{g/l}$), en la zona sur de la hoja 400 de Portillo; y en captaciones de los términos municipales de Mojados, Portillo, Megeces, Cogeces, Iscar, también situados en la hoja

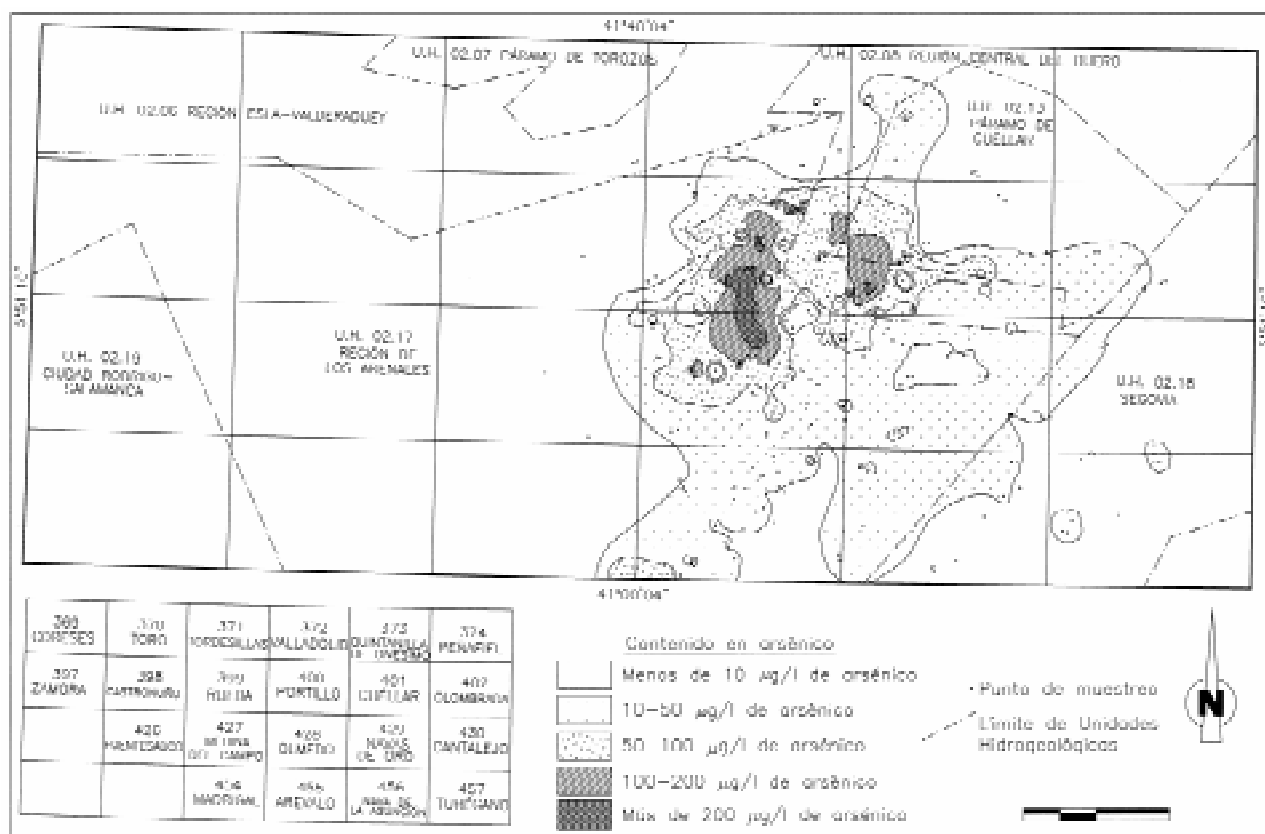


Figura 4.- Distribución espacial de la concentración de arsénico en las aguas subterráneas. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

de Portillo; y en Olmedo, en la zona norte de la hoja 428 del mismo nombre, donde se encontraron valores superiores a 250 µmg/l de arsénico en pozos entre 70 y 100 m.

Gran parte de la zona estudiada tiene contenidos de arsénico en las aguas subterráneas por encima de 10 µg/l (Fig. 4); los contenidos superiores a 50 µg/l se sitúan en la zona noreste de la unidad hidrogeológica Región de los Arenales, y los mayores contenidos en la confluencia de esa unidad con la unidad hidrogeológica Páramo de Cuéllar, y en el pasillo de la unidad Región central del Duero, existente entre las dos anteriores.

El análisis de la relación entre el contenido de arsénico y la profundidad de la captación (Figs. 5 y 6) revela una mayor presencia de arsénico en las captaciones de 70 a 100 m de profundidad y en los pozos someros cuya embocadura se sitúa entre 700 y 800 m.s.n.m. en el borde suroeste de la unidad hidrogeológica del Páramo de Cuéllar. Sin embargo, hay concentraciones muy diferentes en puntos relativamente próximos y de similares profundidades, y altos contenidos de arsénico en captaciones de profundidades y cotas muy distintas. Las figuras 4, 5 y 6 muestran que el arsénico no se distribuye en el agua subterránea de manera uniforme ni en planta ni en profundidad. Además, no se observa un enriquecimiento progresivo en la dirección del flujo regional, que es de carácter tridimensional y de marcado sentido sur-norte (Navarro *et al.*, 1989; IGME, 1982 e ITGE, 1989, 1991 a, b). Por otra parte, tampoco se ob-

serva un incremento de arsénico en los pozos más profundos, que presumiblemente captarían aguas de mayor tránsito en el acuífero, como corresponde a una zona de descarga en un acuífero de grandes dimensiones. De hecho los mayores valores de arsénico se registran en pozos de menos de 100 m de profundidad (Fig. 5). Todo

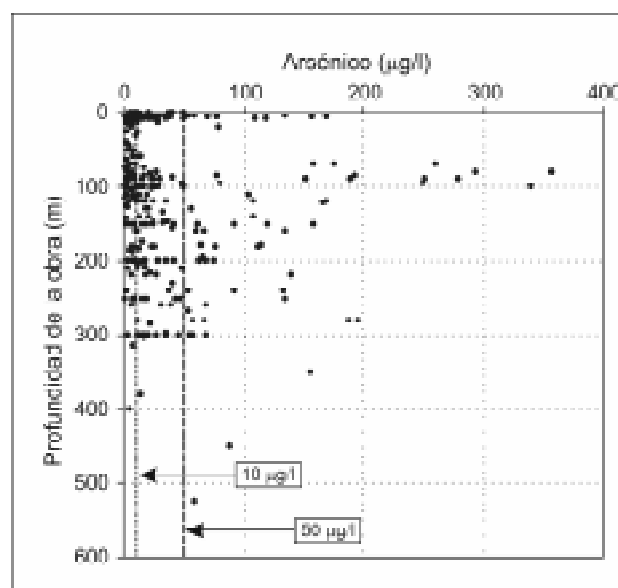


Figura 5.- Relación entre la concentración de arsénico en las aguas subterráneas y la profundidad de la captación. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

Núm. muestras	Valor mínimo ($\mu\text{g/l}$)	Valor máximo ($\mu\text{g/l}$)	Media	Desv. Estándar	Mediana	Rango Moda (% muestras)
315	0,42	613,45	40,83	65,84	16,50	5-10 (18,10%)

Tabla II.- Resumen de los resultados del contenido de arsénico en aguas subterráneas. Datos de muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

ello apoya la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas no están originadas por el flujo regional profundo de largo recorrido.

Los resultados obtenidos en aguas subterráneas para la primera campaña (Tabla II) muestran una distribución de frecuencias (Fig. 7) irregular y fuertemente asimétrica, lo que condiciona que los valores de referencia o fondo varíen dependiendo del método utilizado para calcularlos. Así, el valor de fondo calculado según el método de Lepeltier modificado es de $52,28 \mu\text{g/l}$, y calculado mediante el método de recálculo de la función de distribución (Matschullat *et al.*, 2000) es $55,26 \mu\text{g/l}$. El rango de pH se sitúa entre 5,9 y 10,6. En general, los valores más altos de arsénico ($>205 \mu\text{g/l}$) aparecen asociados a valores de pH entre 8,7 y 10,6.

La correlación del contenido de arsénico con carbonatos, nitratos, sulfatos (Tabla III) y fosfatos es baja. Por otra parte, en la zona estudiada hay zonas con alto contenido en nitratos (Confederación Hidrográfica del Duero, 2001 b, c; 2002 a, b; 2003 a, b, c), pero en detalle no coinciden con las zonas de máximos de arsénico. Aunque el arsénico puede ser un componente de algunos abonos fosfatados y de fitosanitarios, utilizados en agricultura (O'Neill, 1996), el hecho de que no haya

correlación del arsénico con fosfatos y nitratos, y la distribución espacial de arsénico observada (Fig. 4), sugieren que las anomalías de arsénico registradas en las aguas subterráneas de la zona estudiada no corresponden a un modelo de dispersión de la contaminación desde una fuente difusa, situada en la superficie del terreno, asociada a actividades agrícolas. Sin embargo, las bruscas variaciones de arsénico detectadas, en diferentes fechas de muestro, en algunos pozos incluidos en este estudio y en algunos sondeos de la red de nitratos de la Cuenca del Duero (Confederación Hidrográfica del Duero, 2003 a, b, c), indican la posibilidad de la presencia de arsénico debida a contaminación antrópica, local y episódica, posiblemente originada por actividades ganaderas o industriales.

También es baja la correlación con otros elementos como níquel, estroncio, cobre y hierro, pero existe una buena correlación con vanadio y wolframio (Tabla IV), cuya distribución espacial para captaciones de más de 20 m de profundidad es muy similar a la del arsénico. El contenido total de uranio en algunas muestras es más de $200 \mu\text{g/l}$ y su distribución espacial, para las captaciones de menos de 20 m de profundidad, es semejante a la obtenida para el arsénico.

La distribución espacial de los contenidos analizados en la segunda campaña, realizada en abril-mayo de 2001, es similar a la obtenida en septiembre-octubre de 2000. Los puntos que tuvieron contenidos superiores a $150 \mu\text{g/l}$ de arsénico en la primera campaña presentan concentraciones menores en la segunda campaña (Fig.

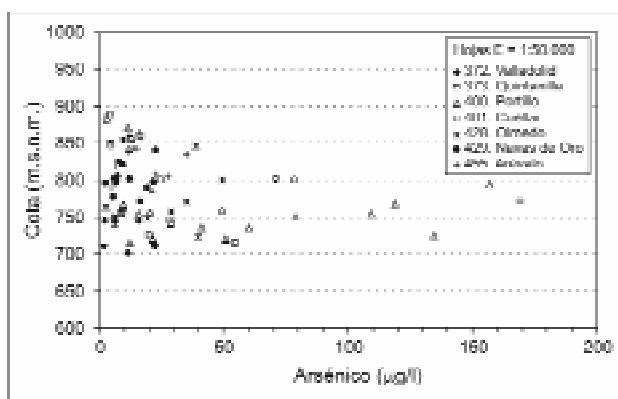


Figura 6.- Relación entre la concentración de arsénico y la cota de las captaciones de menos de 20 m de profundidad. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

	As	Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
As	1,00					
Cl	0,29	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,07	0,27	1,00			
HCO ₃ ⁻	0,15	0,30	0,22	1,00		
CO ₃ ²⁻	0,40	0,29	-0,16	-0,11	1,00	
NO ₃ ⁻	-0,09	0,17	0,20	0,25	-0,25	1,00

Tabla III.- Matriz de correlación de arsénico y aniones en aguas subterráneas. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

	Li	Mg	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
As	0,11	-0,05	-0,04	-0,06	-0,03	-0,11	-0,01	-0,08	0,94	0,53	-0,05	0,07	0,11	0,05
	Zn	Se	Br	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	Te	I	Ba	W	U	
As	-0,05	-0,06	0,01	-0,13	0,02	0,08	-0,06	0,10	-0,07	0,14	-0,22	0,78	0,09	

Tabla IV.- Coeficientes de correlación de arsénico con elementos traza en aguas subterráneas. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

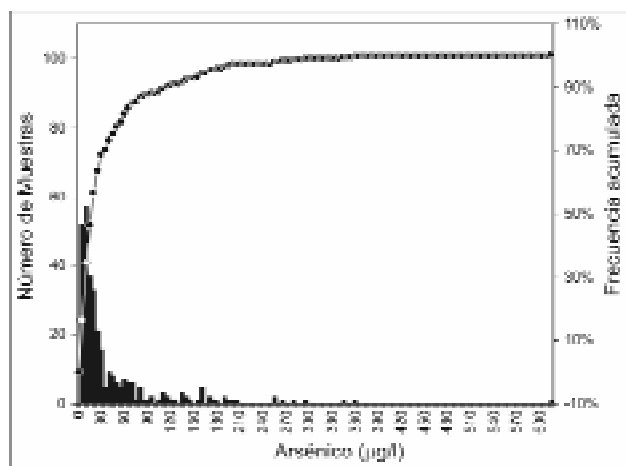


Figura 7.- Distribución de frecuencias de las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas. Datos de las muestras recogidas en septiembre-octubre de 2000.

8); para contenidos inferiores hay descensos e incrementos relevantes. Exceptuando las variaciones menores a 10 µg/l, hay 38 puntos con menor y 15 con mayor concentración en la segunda campaña. El mayor descenso absoluto registrado tuvo lugar en la captación, antes mencionada, de Alcazarén (situada en la zona centro-sur de la hoja 400 de Portillo), que además dio los valores máximos en ambas campañas, pasando de 613 µg/l a 370 mg/l en la segunda campaña. La correlación del contenido de arsénico con sulfatos es baja en las dos campañas, pero en la segunda hay una mayor correlación en las aguas con contenidos del anión sulfato superiores a 400 µg/l, lo que podría ser indicativo de la participación de procesos de oxidación de sulfuros en la incorporación del arsénico en el agua, o alternatively, de que esa incorporación esté relacionada con la disolución de materiales yesíferos. La correlación con otros elementos es también baja, excepto para vanadio y wolframio, al igual que en la primera campaña.

Geoquímica

Los contenidos de arsénico analizados en las 4 muestras de suelos y 23 de rocas tomadas en la primera fase del estudio son en general bajas, aunque puntualmente muy elevadas (380 ppm, correspondiente a una muestra de limos negros tomada en una cantera en Cistérniga, en el centro de la hoja 572 de Valladolid) e indicativas de la vinculación entre la presencia de arsénico en las aguas subterráneas y en las rocas. Los resultados del estudio de las 553 muestras de rocas analizadas en la segunda fase del estudio confirman esta hipótesis, presentando un amplio rango de contenidos de arsénico (Fig. 9), desde valores inferiores al límite de detección (0,5 ppm) hasta valores de 337 ppm.

La función de distribución de frecuencias es fuertemente asimétrica (coeficiente de asimetría de 4,87), con 325 datos agrupados en el rango de 0-25,00 ppm de arsénico. La media aritmética es 23,05 ppm, la mediana 15,40 ppm y la moda 9,70 ppm. En poblaciones tan

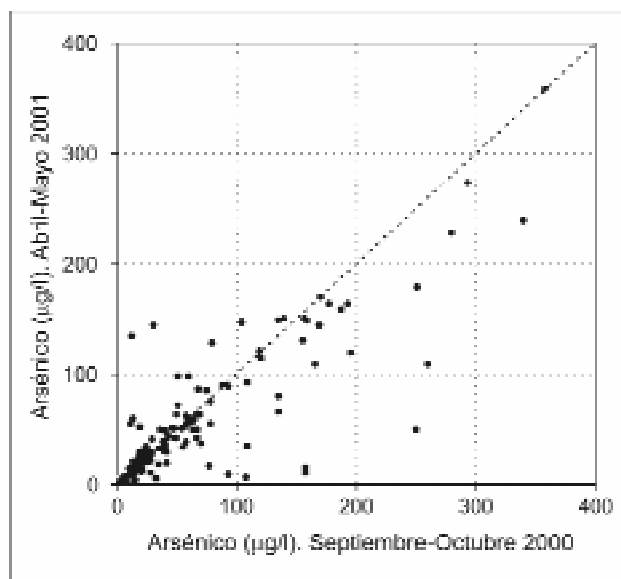


Figura 8.- Correlación entre el contenido de arsénico en las aguas subterráneas de las campañas: septiembre-octubre de 2000 y abril-mayo de 2001.

fuertemente sesgadas hacia los valores más bajos, la utilización de la media como valor de referencia o “valor de fondo” puede ser poco realista, exagerando la anomalía que representan los contenidos más altos. Por ello, puede resultar conveniente la utilización de otros valores más representativos, como el valor de fondo (límite superior) calculado según el método de Lepeltier modificado que en este caso es de 28,46 ppm de arsénico (Matschullat *et al.*, 2000). Este valor es similar a aquellos reseñados en la bibliografía como valores de referencia para formaciones sedimentarias de predominio lutítico, como por ejemplo, el valor 28,40 ppm de arsénico (valor NASC, *North American Shales Composite*) de Gromet *et al.*, (1984). Por consiguiente, en este estudio se ha considerado como valor de fondo geoquímico el de 28,50 ppm de arsénico, identificándose 131 muestras (el 23,60 % del total) con contenidos iguales o superiores. Considerando las 553 muestras, se observa una correlación de los contenidos de arsénico moderada-alta (0,69) con el hierro y moderada (0,55) con el

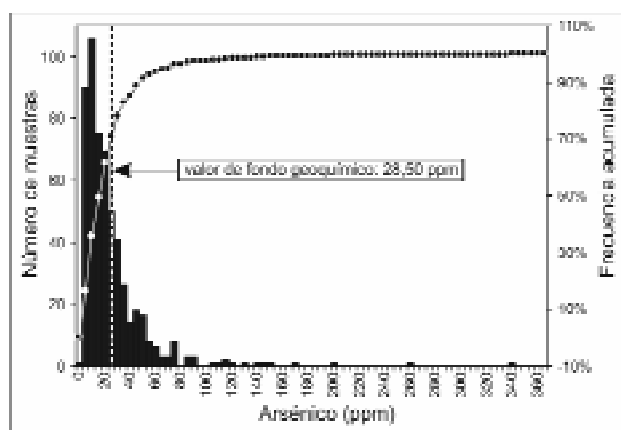


Figura 9.- Distribución de frecuencias de los contenidos de arsénico de las 553 muestras de rocas. Se señala la posición del fondo geoquímico.

	Ba	Br	Co	Cr	Cu	Fe	HF	Mn	Na	Ni	Rb	Sb	Se	Sn
As	0,07	0,03	0,32	0,17	0,26	0,69	0,09	0,28	-0,12	0,09	0,17	0,88	0,59	0,09
	Sr	Ta	Tb	U	W	Zn	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
As	0,02	0,23	0,34	0,11	0,01	0,29	0,3	0,28	0,21	0,29	0,27	0,19	0,28	0,28

Tabla V.- Coeficientes de correlación entre los contenidos de arsénico y otros elementos traza analizados en las 553 muestras de rocas sedimentarias.

antimonio (Tabla V). En las 131 muestras con contenidos superiores al valor de fondo hay una correlación moderada-alta con el hierro, pero baja con el antimonio (Tabla VI). Los resultados del estudio de correlación de elementos traza ponen de manifiesto que, si bien la presencia de arsénico ligada a minerales de hierro parece ser dominante, los contenidos de arsénico superiores al valor de fondo tienen que relacionarse necesariamente con distintas formas de ocurrencia de arsénico en las rocas sedimentarias, ya que si hubiera una única forma de presencia las correlaciones observadas serían mucho más consistentes y estarían mejor definidas.

Los contenidos de elementos mayores (óxidos) analizados en las 58 muestras seleccionadas por su valor de arsénico igual o superior a 43,5 ppm, muestran una correlación significativa con las concentraciones de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ (0,57) como era de esperar, siendo negativa o muy baja con el resto de los óxidos, incluyendo MnO (Tabla VII).

Integración de los datos sedimentológicos, lit geoquímicos y mineralógicos

Los aspectos estratigráficos, sedimentológicos y paleogeográficos de los materiales que rellenan la Cuenca del Duero han sido objeto de numerosos trabajos, de entre los que cabe destacar, por incluir parte o toda la zona de estudio, los de Corrochano (1977), Alonso Gavilán (1981), Corrales (1982), Portero *et al.* (1982), Jiménez *et al.* (1983), Armenteros (1986), Corrochano *et al.* (1983, 1986), Mediavilla y Dabrio (1988), Corrochano y Armenteros (1989), Armenteros y Corrochano (1994), Pérez González *et al.* (1994), Mediavilla *et al.* (1996), Santisteban *et al.* (1996 a, b), Colmenero *et al.* (2001), Armenteros *et al.* (2002) y Querol, (2003).

A partir del levantamiento de 69 secciones estratigráficas de superficie y de 7 sondeos con recuperación de testigo continuo, se ha reconstruido la columna es-

tratigráfica regional, en la que se han distinguido 14 unidades estratigráficas (Fig. 10), que en su mayoría coinciden con las unidades reconocidas a escala regional. El levantamiento de las columnas se ha complementado con la recogida y análisis geoquímico multielemento de 553 muestras de roca. La práctica totalidad de las 14 unidades sedimentarias reconocidas en el estudio tienen muestras con contenidos superiores al fondo geoquímico (28,50 ppm de arsénico), sin que estos contenidos aparezcan restringidos de forma exclusiva a determinadas formaciones o unidades sedimentarias o litoestratigráficas (Fig. 10), aunque algunas unidades muestran contenidos de arsénico notablemente más elevados que las otras.

Las 14 unidades estratigráficas distinguidas han sido agrupadas en 5 intervalos estratigráficos de orden mayor, algunos de los cuales se encuentran limitados por discontinuidades (Figs. 10 y 11), que en parte coinciden con las reconocidas previamente por varios autores en un área más amplia (Portero *et al.*, 1982; Corrochano y Armenteros, 1989; Armenteros y Corrochano, 1994; Pérez González *et al.*, 1994; Santisteban y Martín-Serrano, 1991; Santisteban *et al.* 1996 a; Armenteros *et al.*, 2002), y que, con independencia de las facies que los constituyan, presentan una marcada continuidad espacial en el sector de la cuenca analizado. Estos intervalos han resultado de gran utilidad para describir la presencia de arsénico en las rocas y estudiar la distribución espacial de este elemento.

Estos intervalos son, de base a techo (Fig. 11):

1. Intervalo Cretácico Superior-Eoceno medio.
2. Intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior.
3. Intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio.
4. Intervalo Mioceno Medio, Facies Zaratán.
5. Intervalo Mioceno Medio-Superior, Facies Cuestas-Páramos.

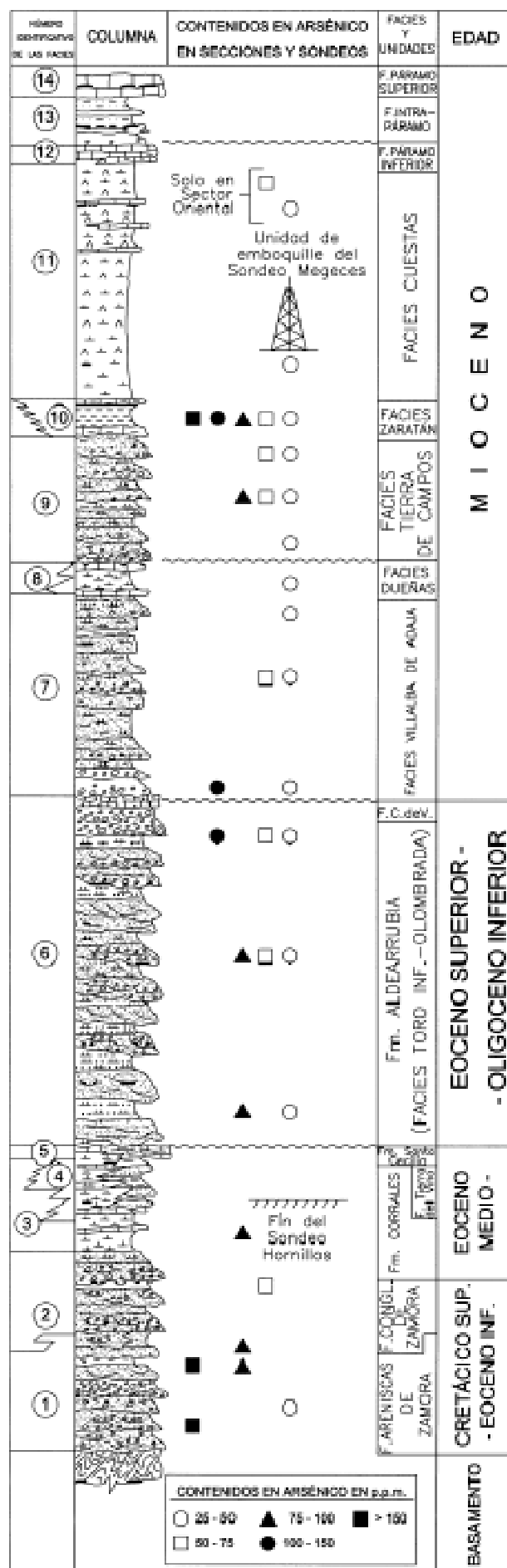
En la zona de estudio, las rocas pertenecientes al Cretácico Superior (Pol *et al.*, 1992), al Eoceno y a parte del Oligoceno, afloran en los sectores occidental, meridional y sur-oriental. Los materiales del Paleoceno y parte del Oligoceno superior parecen estar ausentes en gran parte de la cuenca (Armenteros *et al.*, 2002), y las rocas pertenecientes al Neógeno afloran en el sector centro-septentrional de la misma. Con el fin de conocer la distribución espacial de los contenidos de arsénico en las rocas y delimitar las áreas con contenidos anómalos, utilizando todos los valores de arsénico de las muestras tomadas en las secciones estratigráficas y en los sondeos, se han realizado planos de isocontenidos medios en arsénico para cada uno de los intervalos estratigráficos considerados. Para ello se ha asignado a cada afloramiento de superficie, sección estratigráfica, o sondeo la media aritmética de los valores de arsénico obtenidos en las muestras correspondientes a ese intervalo en ese punto. Con el objeto de obtener una mayor operatividad en la realización de los mapas de isolíneas se ha tomado como valor de fondo 25 ppm arsénico, se han trazado las isolíneas cada 5 ppm arsénico y se han tramado los intervalos cada 25 ppm. Las isolíneas se han trazado mediante la ayuda de programas de ordena-

	Ba	Br	Co	Cr	Cu	Fe	HF	Mn	Na	Ni	Rb	Sb	Se	Sn
As	0,08	0,03	0,06	0,03	0,13	0,68	0,11	0,10	-0,17	0,07	0,14	0,96	0,60	0,06
	Sr	Ta	Tb	U	W	Zn	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
As	-0,06	0,11	0,03	0,13	0,08	-0,06	-0,16	0,01	-0,01	-0,13	-0,06	-0,12	0,04	-0,02

Tabla VI.- Coeficientes de correlación entre los contenidos de arsénico y otros elementos traza, en la subpoblación de 131 muestras con contenidos de arsénico superiores a 28,50 ppm.

	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI
As	-0,06	-0,29	0,57	0,09	-0,24	0,04	-0,17	-0,24	-0,37	0,00	0,09

Tabla VII.- Coeficientes de correlación de los contenidos de arsénico y elementos mayores (58 muestras). LOI: pérdida en ignición.



dor y los resultados se han corregido manualmente, respetando su ajuste matemático.

Contenido en arsénico de las rocas del intervalo Cretácico Superior-Eoceno medio.

Las rocas de este intervalo, que coincide con los *Stage Preliminar* y 2 de Armenteros *et al.*, 2002 (Fig. 11), se apoyan mediante discordancia sobre el basamento Varisco (Jiménez, 1973; Corrochano, 1977; Alonso-Gavilán, 1981; Jiménez *et al.*, 1983). Afloran al oeste del área estudiada, en las hojas 369 de Coreses y 397 de Zamora, y están constituidas fundamentalmente por areniscas y conglomerados con matriz arenosa y cemento ferruginoso, que contienen ferricretas, más abundantes hacia la base, así como silcretas (Corrochano, 1982; Fernández García *et al.*, 1989). Hacia la parte superior pasan a las lutitas y margas de la Fm. Corrales y terminan con el tramo calizo de la Fm. Santa Cecilia (Figs. 10 y 11). Entre las 35 muestras de rocas analizadas en este intervalo se han identificado 7 muestras con contenidos de arsénico superiores al valor de fondo, con un máximo de 258 ppm. Se encuentran valores de arsénico anormalmente altos en la zona noroeste (hojas 369, de Coreses, y 397, de Zamora) (Fig. 12), en muestras que, en general, corresponden a rocas de la parte inferior del intervalo y que tienen óxidos e hidróxidos de hierro, asociados a ferricretas o a fragmentos ferruginosos en las arenas.

Los contenidos de arsénico en las rocas de este intervalo muestran una correlación acusada con el contenido de hierro y de antimonio. A partir de los datos geoquímicos y del análisis mineralógico se reconoce una ocurrencia predominante de arsénico asociada a las ferricretas y a los cementos constituidos por óxidos e hidróxidos de hierro (fundamentalmente hematites y gohetita). El arsénico parece estar repartido de forma desigual en los óxidos e hidróxidos de hierro, incluso a escala de lámina delgada. Estos minerales de hierro posiblemente han sido formados durante las etapas de cementación temprana desarrolladas en un clima relativamente cálido y húmedo (Armenteros *et al.*, 2002), lo cual viene también indicado por la presencia, a veces mayoritaria, de caolinita (Bustillo y Martín-Serrano, 1980; Molina *et al.*, 1997), reflejando una importante circulación de agua en la zona vadosa. La cementación ha disminuido el volumen de poros y, sobre todo, su interconexión, por lo que la reactividad actual de la fase sólida está restringida. No se han observado texturas de inestabilidad, reacción o disolución. Las rocas de este intervalo constituyen un "almacén" de arsénico que podría pasar a las aguas subterráneas de la zona de Zamora, hoja 397, y posiblemente a los pozos de la zona cen-

Figura 10.- Columna estratigráfica sintética para el área estudiada, mostrando los contenidos en arsénico registrados en muestras de las 14 unidades estratigráficas y facies identificadas, y las principales discontinuidades estratigráficas. F. C. de V. corresponde a Facies Calizas de Valdefinjas. Al tratarse de una columna esquemática, los espesores de las diferentes unidades no están a escala.

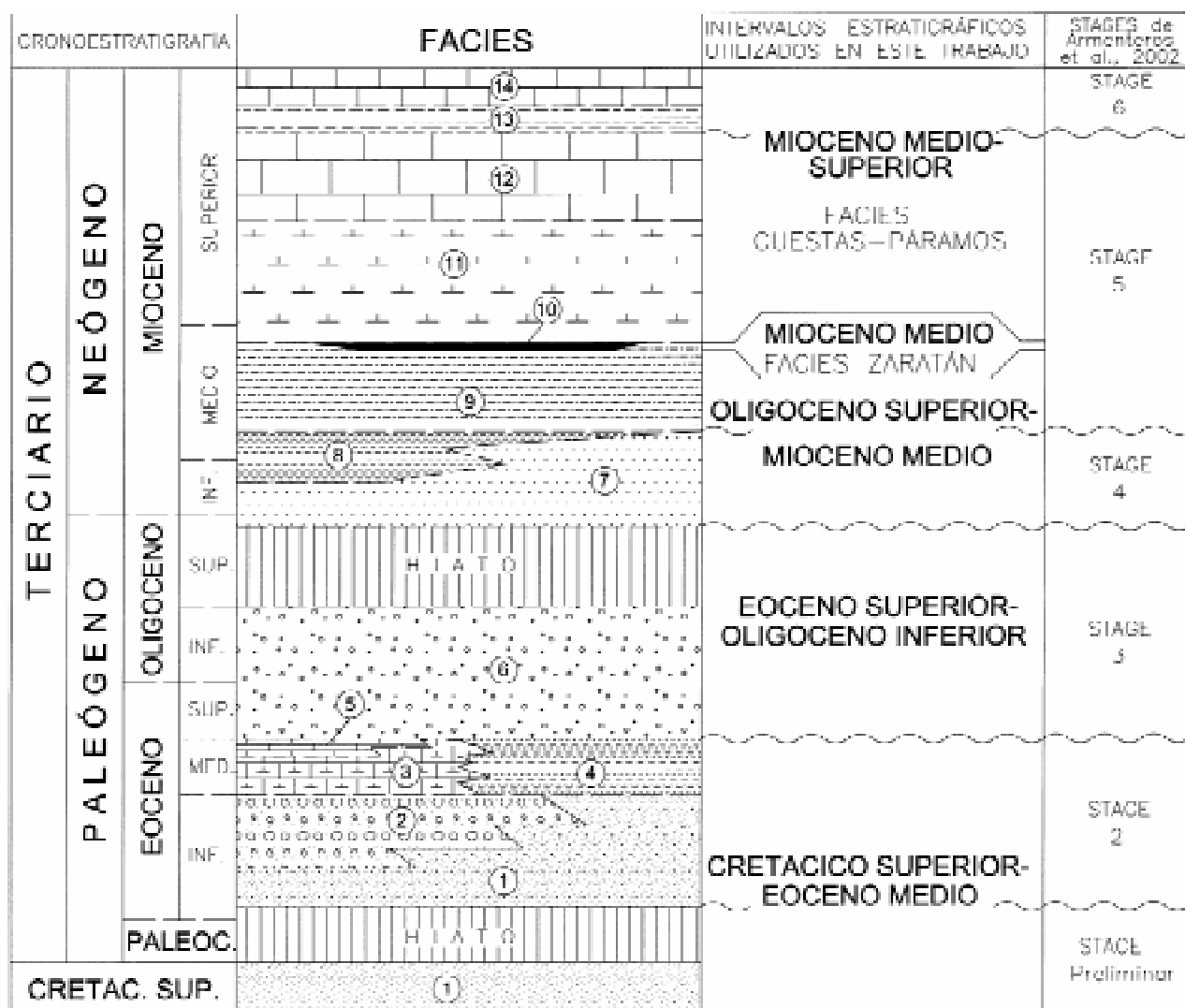


Figura 11.- Intervalos estratigráficos diferenciados para analizar la distribución de arsénico en las rocas dentro del área estudiada y su correlación con los stages de Armenteros *et al.*, 2002. La numeración de las unidades y facies que constituyen cada unidad coincide con las expresadas en la Fig. 10. 1.- Facies Areniscas de Zamora. 2.- Facies Conglomerados de Zamora. 3.- Fm. Corrales. 4.- Facies Tierra del Vino. 5.- Fm. Santa Cecilia. 6.- Fm. Aldearrubia (Facies Toro inferior-Olombada y Calizas de Valdefinjas). 7.- Facies Villaba de Adaja. 8.- Facies Dueñas. 9.- Facies Tierra de Campos. 10.- Facies Zaratán. 11.- Facies Cuestas. 12.- Facies Páramo inferior. 13.- Facies intra-Páramos. 14.- Facies Páramo superior. Datos cronoestratigráficos según Armenteros *et al.*, 2002.

tro que fueran suficientemente profundos. No obstante, no ha sido posible establecer esa correlación por no disponer, hasta el momento, de datos del contenido de arsénico en las aguas subterráneas de esas zonas. Únicamente en el sondeo de Hornillos se han atravesado las rocas de la parte superior de este intervalo (Fig. 3), pero no se alcanza a la parte inferior del mismo, que es la que tiene los valores más altos de arsénico.

Contenido en arsénico de las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior.

Este intervalo corresponde al Stage 3 de Armenteros *et al.*, 2002 (Fig. 11) y está compuesto por conglomerados, gravas, arenas y limos, equivalentes, al menos en parte, a la Fm. Aldearrubia (Alonso Gavilán, 1984, 1986) y a la Facies Calizas de Valdefinjas (F. C. de V.) en la parte superior (Figs. 10 y 11). Estas unidades, que en parte están relacionadas con la tectónica sinsedimen-

taria debida a la reactivación de estructuras variscas (De Vicente *et al.*, 1996), afloran en la zona occidental y oriental, y se han reconocido mediante sondeos en el área central. Se han analizado 120 muestras de rocas pertenecientes a este intervalo, entre las cuales se han identificado 34 con contenidos de arsénico superiores al valor de fondo, y un valor máximo de 127 ppm. Las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior presentan valores de arsénico en general bastante bajos, por debajo del fondo geoquímico regional, excepto en el sector noroeste (en Coreses, hoja 369), donde se registran notables anomalías, y la zona central, en las hojas 399 de Rueda y 400 de Portillo, donde se registra una anomalía débil (Fig. 13), que corresponde a muestras de los sondeos de Cogeces, Megeces y Hornillos, y que coincide con el área principal de anomalías detectadas en las aguas subterráneas (Figs. 3 y 4). No se considera que las rocas de este intervalo sean un contribuyente

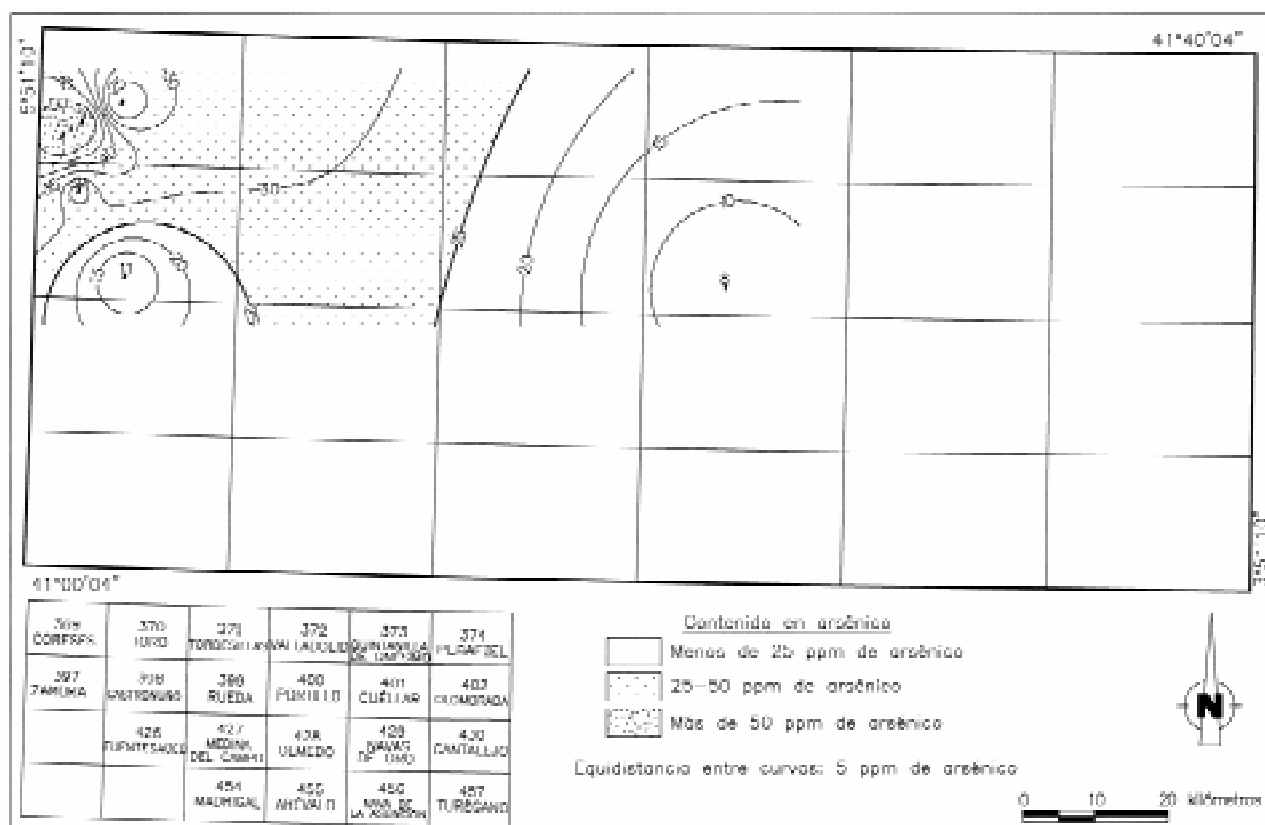


Figura 12.- Distribución espacial de los valores medios de arsénico de las muestras correspondientes al intervalo Cretácico Superior-Eoceno medio. En el noroeste, donde aflora esta unidad, se encuentra una anomalía litogeoquímica con un valor medio de 56 ppm. El valor de la zona central corresponde al sondeo Hornillos, que ha cortado sólo las rocas de la parte superior del intervalo.

importante en cuanto al aporte de arsénico a las aguas, excepto en el sector noroeste y localmente en la zona central del área estudiada.

Los contenidos de arsénico de las muestras de este grupo presentan una correlación acusada con el antimonio y moderada-alta con el hierro. La ocurrencia de arsénico parece estar ligada a minerales de hierro (óxidos e hidróxidos), aunque no se ha identificado ningún grano de esos minerales con contenido detectable de arsénico. Parte del óxido de hierro presente en las rocas de este intervalo puede derivar de la oxidación de pirita, como pone de manifiesto la ocurrencia de jarosita. En las muestras donde el arsénico no se correlaciona con el hierro, los datos geoquímicos y mineralógicos indican que el arsénico se puede asociar a óxidos de manganeso.

Contenido en arsénico de las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio.

Las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio están representadas en toda la zona y equivalen en parte al Stage 4 de Armenteros *et al.*, 2002 (Fig. 11). Corresponden a las arcosas y arenas de la Facies Villalba de Adaja que hacia la parte central de la zona pasan a los materiales detrítico-carbonatados de la Facies Dueñas y a los conglomerático-arenosos de la Facies Tierra de Campos (Figs. 10 y 11). De las 235 muestras correspondientes a este intervalo, 32 presentan

contenidos de arsénico superiores al valor de fondo, alcanzando un valor máximo de 109 ppm. Los valores de arsénico registrados son generalmente bajos, excepto anomalías locales que llegan a ser significativas (Fig. 14). Cabe destacar la anomalía de arsénico registrada en la zona noroeste (hoja 369 de Coreses), correspondiente a muestras de la base del tramo, y las registradas en las zonas central y sureste (hojas 372 de Valladolid, 428 de Olmedo y 456 de Nava de la Asunción), que presentan una correlación positiva con las anomalías de arsénico detectadas en las aguas subterráneas (Fig. 4) y que corresponden a muestras tomadas en el tránsito entre este intervalo y el intervalo siguiente (Mioceno Medio, Facies Zaratán), donde se han registrado los máximos valores de arsénico y el mayor número de muestras anómalas.

El arsénico tiene una correlación moderada-baja con el hierro y, en algunas muestras, las pautas geoquímicas del arsénico y del hierro indican que ha podido haber desorción parcial de arsénico a partir de óxidos de hierro (Fig. 15). También se han identificado otras formas de ocurrencia de arsénico asociado a óxidos de manganeso, en microagregados de arcillas tipo illita aparentemente autígenicos, y a óxidos de titanio y hierro (Fig. 16), también en granos de óxido de titanio, hierro y manganeso, aparentemente detríticos, y en filosilicatos detríticos de composición moscovítica-illítica. La acumulación se produjo *in situ* por coprecipitación (óxidos) y por adsorción; es decir, por inmovilización del arsénico, presente

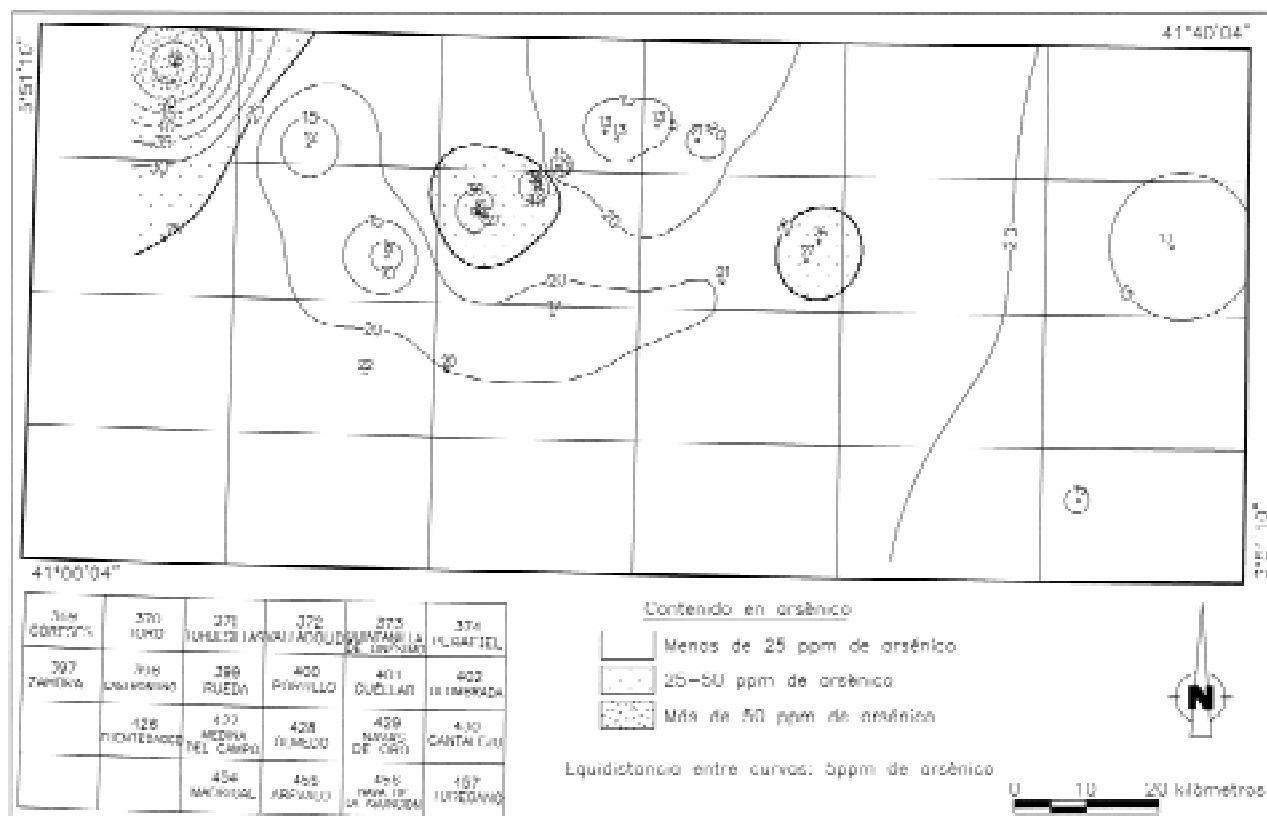


Figura 13.- Distribución espacial de los valores medios de arsénico de las muestras correspondientes al intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior. Se reconoce en el noroeste una anomalía litogeoquímica con valores medios máximos de 58 ppm y dos anomalías débiles en la parte central.

en la solución por atracción electrostática en la superficie de óxidos y filosilicatos; y por acumulación deposicional de granos heredados de óxido de hierro y titanio con arsénico.

Contenido en arsénico de las rocas del intervalo Mioceno Medio, Facies Zaratán.

La Facies Zaratán, está constituida por margas y arcillas con materia orgánica, que afloran en el sector central del área estudiada y que se acuña tanto hacia el este como hacia el oeste, pasando lateralmente a niveles más detríticos (Figs. 10 y 11). El máximo desarrollo de estas facies palustres (Carballeira y Pol, 1986; Corrochano *et al.*, 1986; Corrochano y Armenteros, 1989; Armenteros *et al.*, 2002) se alcanza en las hojas: 372 de Valladolid, 400 de Portillo, 373 de Quintanilla de Onésimo y 401 de Cuéllar. De las 78 muestras correspondientes a rocas de esta unidad, 42 presentan contenidos de arsénico superiores al valor de fondo, incluyendo el máximo observado en este estudio (337 ppm). En esta facies se encuentra el mayor número de anomalías y los contenidos en arsénico más elevados (hojas: 371 de Tordesillas, 372 de Valladolid, 400 de Portillo y 428 de Olmedo). Existe una correspondencia ajustada entre la distribución espacial de los valores fuertemente anómalos del contenido en arsénico en esta unidad (Fig. 17) y los registrados en las aguas subterráneas (Fig. 4), de manera que todos los valores anómalos detectados en

las aguas se incluyen dentro de la gran zona de anomalías litogeoquímicas de esta unidad. Los contenidos de arsénico en agua disminuyen desde los valores máximos, registrados en las hojas 400 de Portillo, 401 de Cuéllar y 428 de Olmedo, tanto hacia el este como hacia el oeste, al tiempo que decrecen los contenidos en arsénico de la Facies Zaratán. El arsénico aparece asociado fundamentalmente a la materia orgánica contenida en las lutitas y a los óxidos de hierro, que siendo más abundantes en el sector central disminuyen paulatinamente hacia los bordes de cuenca según aumentan los contenidos en arenas y limos. Se considera que la mayor parte del arsénico de las aguas subterráneas de la región central proviene de las rocas de esta unidad y de las formaciones superficiales, tanto transportadas como derivadas, que se han generado a partir de la misma.

La correlación del contenido de arsénico es moderada-alta con el molibdeno y moderada con el hierro. El patrón geoquímico es diferente al del resto de las unidades sedimentarias. Por una parte, la presencia de arsénico se asocia a contenidos altos de hierro y, por otra, existe otra ocurrencia asociada a un mayor contenido de carbono orgánico, que puede tener contenidos muy altos de arsénico. Los resultados analíticos de las determinaciones del contenido de carbono orgánico en 17 muestras pertenecientes a la Facies Zaratán permiten diferenciar tres subpoblaciones (Fig. 18): un grupo con contenidos de carbono bajos (0,05-0,08 % de carbono)

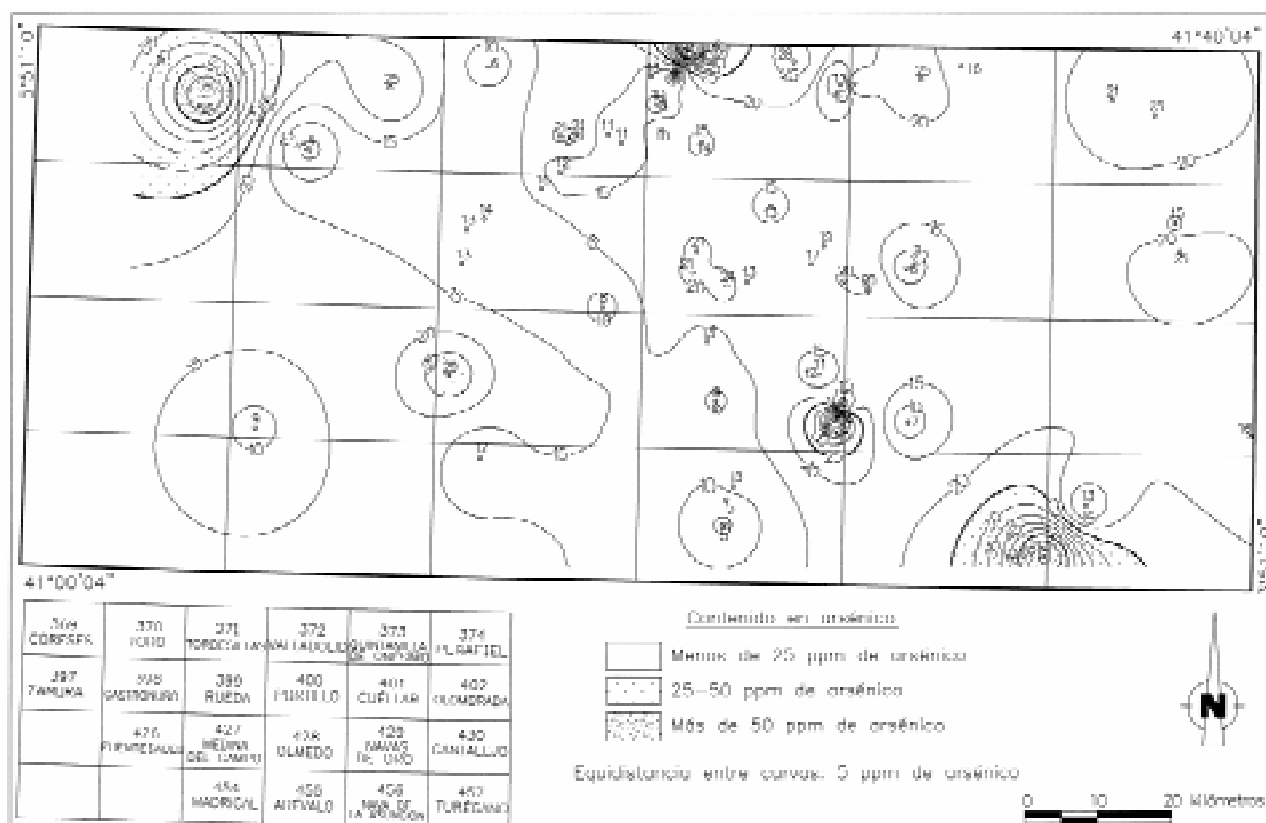


Figura 14.- Distribución espacial de los valores medios de arsénico de las muestras correspondientes al intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio. Se encuentran varias anomalías litogeoquímicas, con valores medios de hasta 68 ppm.

y contenidos altos en arsénico; un grupo de muestras que presentan cierta correlación entre los valores de carbono orgánico y de arsénico (0,13-1,05 % de carbono), y un tercer grupo con contenidos de carbono relativamente altos (0,78-0,81 % de carbono) frente a contenidos de arsénico próximos al valor de fondo. Estas relaciones, entre el arsénico, el hierro y el carbono orgánico, se pueden interpretar como una indicación de la existencia de procesos de coprecipitación de arsénico con pirita en ambiente reductor rico en materia orgánica y posterior oxidación-disolución de sulfuro en ambiente oxidante y subsecuente desorción de arsénico, indicado por los valores de las muestras con contenido bajo en arsénico y hierro y alto en carbono.

Desde el punto de vista mineralógico, la presencia de arsénico en la Facies Zaratán se relaciona con pirita autigénica (Fig. 19), óxidos de hierro procedentes de la oxidación de la pirita autigénica, y coloides organominerales relacionados con la materia orgánica. Las condiciones del medio de sedimentación de esta unidad, depositada en ambientes palustres marcadamente reductores (Carballeira y Pol, 1986; Corrochano *et al.*, 1986; Corrochano y Armenteros, 1989 y Armenteros *et al.*, 2002), fueron favorables para la actividad bacteriana, que ocasionó la coprecipitación del arsénico en la pirita y su adsorción en el carbono orgánico. Posteriormente, la oxidación de la pirita dio lugar a la formación de la jarosita y de los óxidos de hierro encontrados en la Facies Zaratán, a los que se incorpora el arsénico por coprecipitación y adsorción.

Contenido en arsénico de las rocas del intervalo Mioceno Medio-Superior, Facies Cuestas y Páramos

Este intervalo corresponde a parte de los *Stages* 5 y 6 de Armenteros *et al.*, 2002 (Fig. 11). La Facies Cuestas está constituida por una sucesión de arcillas, margas y yesos, y dentro de las Facies Páramo se diferencian dos unidades de calizas, las denominadas "Páramo in-

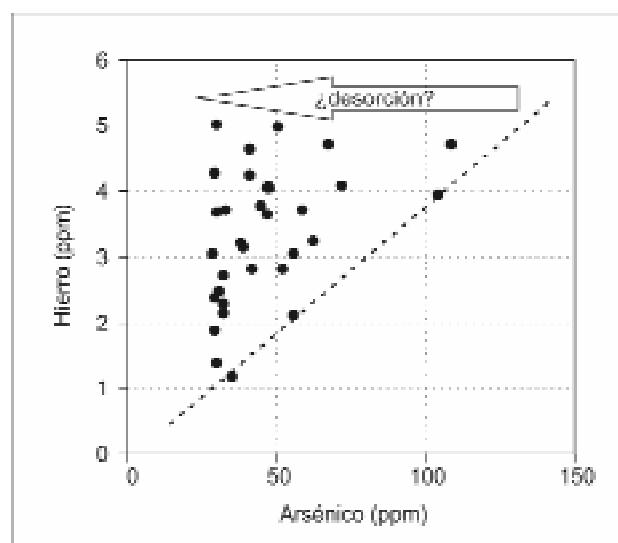


Figura 15.- Variación de contenido de arsénico con respecto al contenido de hierro de las muestras de las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio, con contenido de arsénico superior a 28,50 ppm.

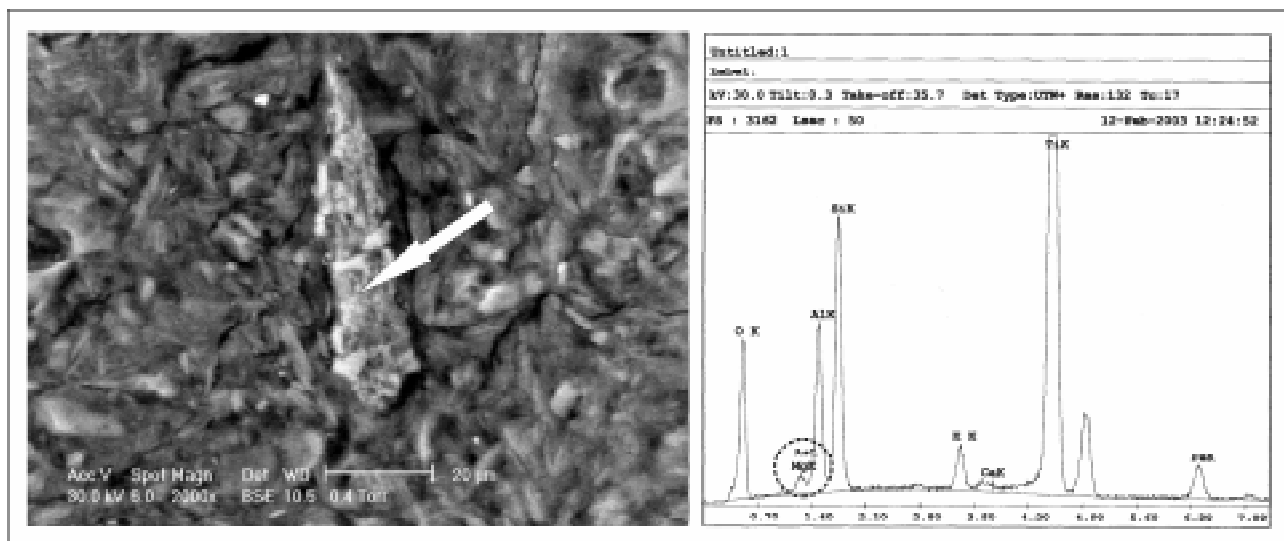


Figura 16.- Imagen de barrido electrónico (electrones retrodispersados) y espectro de energía dispersiva de Rayos X de un microagregado autigénico formado por filosilicatos y óxidos de titanio y hierro en una muestra (polvo) del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio. La flecha en la foto señala el punto de microanálisis. El círculo resalta la zona del espectro donde aparece un patrón atribuible al arsénico.

ferior” y “Páramo superior”, depositadas en ambientes lacustres (Carballeira y Pol, 1986; Corrochano *et al.*, 1986; Armenteros, 1991; Armenteros *et al.*, 1995; Mediavilla *et al.*, 1996) que se encuentran separadas por una facies “intra-Páramos” de naturaleza siliciclástica (Figs. 10 y 11), que afloran en la parte central y oriental de la zona estudiada. De las 85 muestras analizadas en las rocas de este intervalo, 16 muestras pertenecientes a

la Facies Cuestas tienen contenidos de arsénico superiores al valor de fondo. Solo una muestra alcanza los 139 ppm, y el resto no supera los 61,6 ppm. Sus contenidos en arsénico son generalmente bajos, registrándose cuatro zonas de anomalías de poca entidad (Fig. 20), situadas en las hojas 371 de Tordesillas, 400 de Portillo, 401 de Cuéllar, 428 de Olmedo y 430 de Cantalejo. No se considera que las rocas de este intervalo sean un

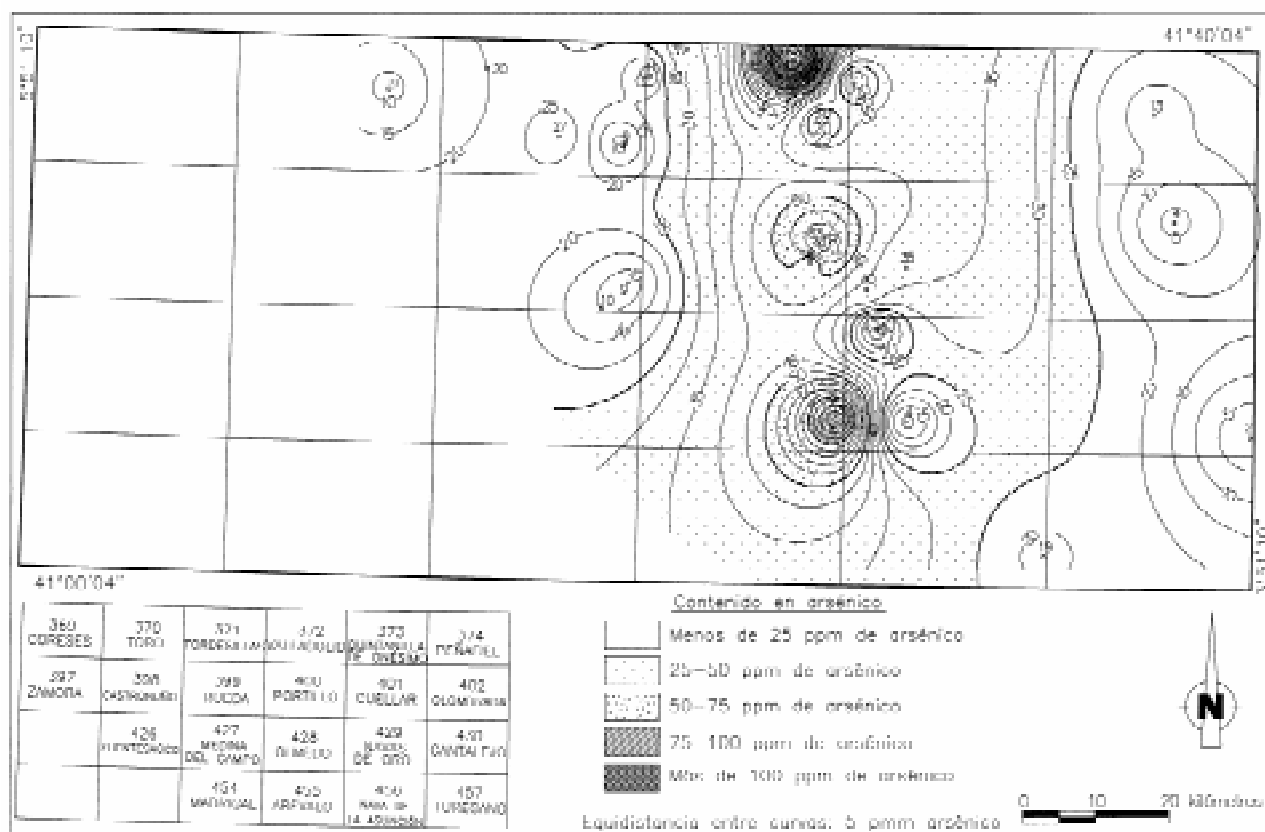


Figura 17.- Distribución espacial de los valores medios de arsénico de las muestras correspondientes a la Facies Zaratán (intervalo Mioceno Medio). Las anomalías litogeoquímicas se concentran en una extensa área central con valores medios de hasta 151 ppm.

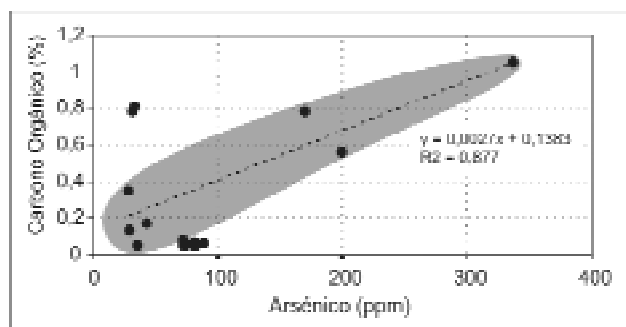


Figura 18.- Correlación entre los contenidos de arsénico y carbono orgánico en las Facies Zaratán. Se expresa la ecuación de la recta de regresión de los puntos incluidos en la zona sombreada, con un coeficiente de correlación de 0,877.

contribuyente significativo en el aporte de arsénico a las aguas, excepto localmente. Los contenidos de arsénico presentan una correlación moderada-baja con el hierro. El patrón geoquímico de la relación entre el arsénico y el hierro se interpreta como una evidencia de procesos de desorción de arsénico de minerales de hierro originalmente ricos en arsénico. Se ha reconocido la presencia de arsénico en granos de óxidos de hierro y titanio heredados.

Formas de presencia de arsénico y condiciones para su movilización

En las rocas sedimentarias estudiadas se ha identificado que la ocurrencia de arsénico está relacionada con las siguientes formas químicas y mineralógicas:

Óxidos e hidróxidos de hierro. Son relativamente frecuentes en las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior, en la Facies Zaratán y, sobre todo, en las rocas del intervalo Cretácico Superior-Eoceno me-

dio, donde constituyen ferricretas y cementos. En el caso de la Facies Zaratán y de las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior, parte de los óxidos pueden derivar de la oxidación de pirita autigénica. En menor medida, también se ha reconocido la presencia de óxidos e hidróxidos en las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio y en la Facies Cuestas-Páramos.

Pirita. La presencia de pirita autigénica con arsénico se ha reconocido en la Facies Zaratán (Fig. 19). También se infiere, de forma indirecta, la ocurrencia de pirita en las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior, por la presencia de jarosita.

Óxidos de manganeso. El arsénico muestra una correlación alta con el manganeso en las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio, donde se han identificado óxidos de manganeso y hierro. De forma puntual, también los contenidos de arsénico de dos muestras de rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior se relacionan con la presencia de óxidos de manganeso.

Óxidos de titanio y hierro heredados. Se ha reconocido la presencia de arsénico en granos de óxidos de titanio-hierro, aparentemente heredados, en las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio y en la Facies Cuestas-Páramos.

Filosilicatos (“illita” y “mica blanca”). Algunas muestras de rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio, presentan trazas de arsénico en filosilicatos, tanto en agregados autigénicos illíticos (Fig. 16), como en granos individualizados de carácter detrítico (heredados) de “mica blanca” (illítico-moscovíticos).

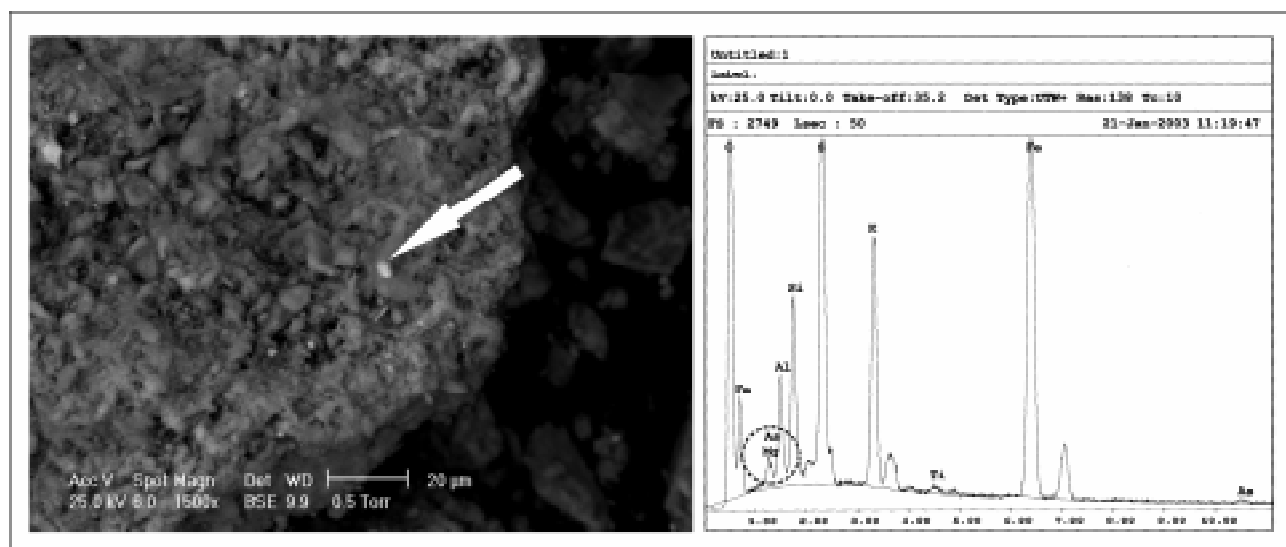


Figura 19.- Imagen de barrido electrónico (electrones retrodispersados) y espectro de energía dispersiva de Rayos X de un grano de pirita autigénica en una muestra (polvo) de la Facies Zaratán. La flecha en la foto señala el punto de microanálisis. Los picos relativamente acusados de sílice y aluminio se deben al “ruido” causado por pequeñas placas de arcillas adheridas al grano. El círculo resalta la zona del espectro donde aparece un patrón atribuible al arsénico.

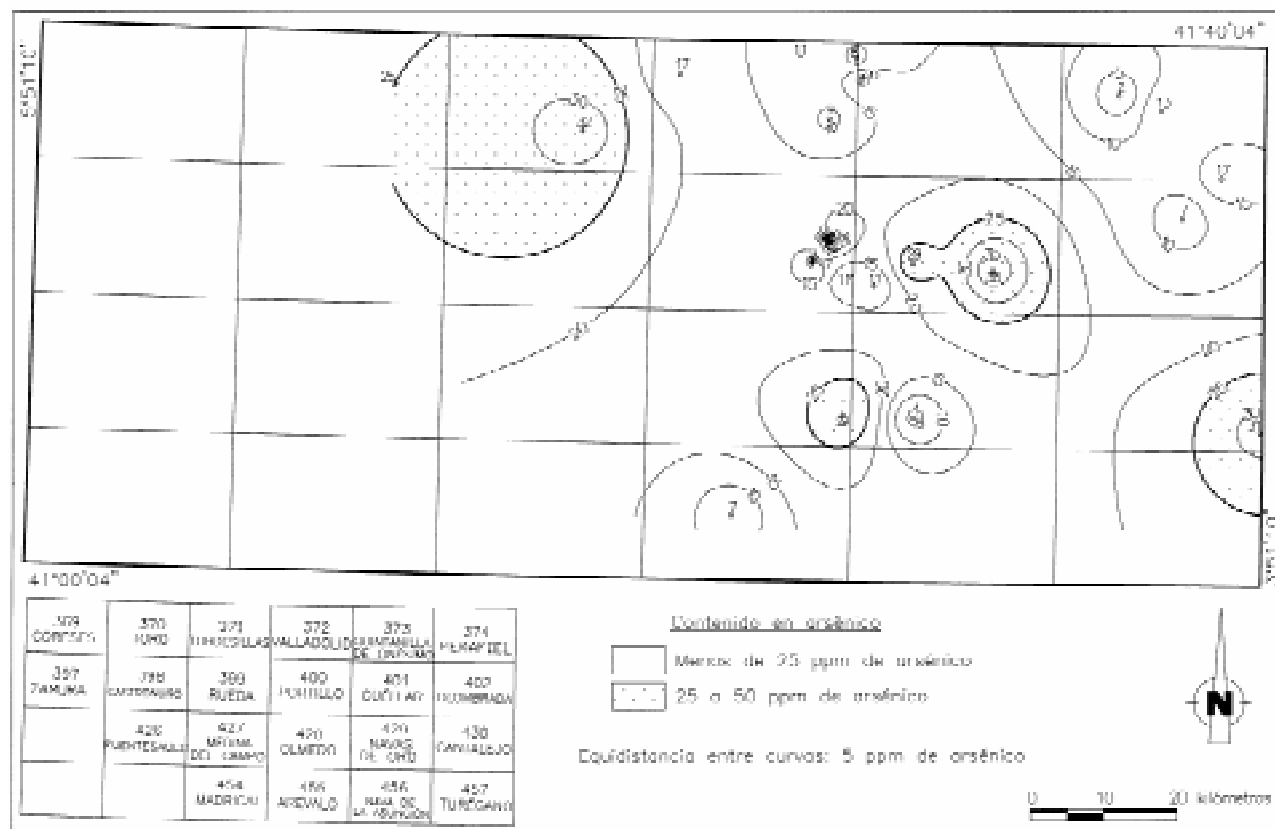


Figura 20.- Distribución espacial de los valores medios de arsénico de las muestras correspondientes a la Facies Cuestas y Páramos (intervalo Mioceno Medio-Superior). Hay cuatro anomalías litogeoquímicas débiles, con valores medios de hasta 38 ppm.

Materia orgánica. Algunas de las muestras de la Facies Zaratán, analizadas para carbono orgánico, presentan cierta correlación entre los valores de éste y el contenido de arsénico, que se asociaría a coloides organominerales.

En las rocas estudiadas, el mecanismo fundamental de movilización del arsénico al agua subterránea correspondería a la desorción de arsénico en óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en condiciones oxidantes y alcalinas (véase Smedley y Kinniburgh, 2002). Posiblemente, además de esa movilización en relación a óxidos e hidróxidos, se haya producido cierta movilización en relación con mecanismos de desorción de arsénico en procesos de degradación y transformación de la materia orgánica (Anawar *et al.*, 2003) como ocurre en los materiales de la Facies Zaratán.

Conclusiones

Se han detectado contenidos de arsénico anormalmente elevados en las aguas subterráneas del sector sureste de la cuenca del Duero, que en muchos casos las hacen inadecuadas como aguas para el consumo humano. En gran medida, se trata de arsénico de origen natural relacionado con los contenidos de arsénico en el sustrato rocoso, aun cuando no es posible descartar que local y ocasionalmente haya aportaciones contaminantes de origen antrópico. La aproximación metodológica desarrollada en este trabajo ha demostrado ser adecuada

para el análisis de este tipo de problemas, relacionados con la presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas, y constituye un ejemplo metodológico aplicable al estudio de las interacciones agua-roca.

En todas las unidades sedimentarias estudiadas hay, en mayor o menor proporción, muestras de rocas con contenidos de arsénico superiores al fondo geoquímico, pero con diferentes contenidos y en formas mineralógicas y facies distintas. Así, se ha observado un aceptable grado de correlación entre la principal anomalía de arsénico registrada en las aguas subterráneas de la zona central y la gran anomalía litogeoquímica de arsénico ligada a la Facies Zaratán, intervalo Mioceno Medio, incluido su tránsito desde los materiales del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio, que comprende totalmente a la anterior. En menor medida, también hay correlación espacial con las anomalías litogeoquímicas registradas en la zona central en las rocas del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio y la de menor entidad de las rocas del intervalo Eoceno superior-Oligoceno inferior, que corresponde a muestras de los sondeos de Cogeces, Megeces y Hornillos. En consecuencia, y con carácter general, las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de la zona estudiada se interpretan como el resultado de los altos contenidos de arsénico aportado por las rocas que conforman el acuífero, sin descartar, como se ha mencionado, la posibilidad de que adicionalmente se haya producido algún episodio local de contaminación an-

tropogénica. La mayor parte del arsénico de las aguas subterráneas de la región central proviene de las rocas y suelos generados a partir de la Facies Zaratán. Las rocas de los intervalos Cretácico Superior-Eoceno medio, Eoceno superior-Oligoceno inferior y del intervalo Oligoceno superior-Mioceno Medio, constituyen un almacén de arsénico que podría pasar a las aguas subterráneas de la zona noroeste y a los acuíferos profundos del sector central de la zona estudiada, pero no ha sido posible comprobar este supuesto ya que no disponemos de datos de contenido de arsénico de esas aguas.

La ocurrencia de arsénico identificada en el conjunto de las rocas sedimentarias estudiadas está asociada a óxidos e hidróxidos de hierro, a pirita autigénica, a óxidos de manganeso, a óxidos de titanio-hierro heredados (granos detríticos), a filosilicatos (illita autigénica y granos detríticos heredados de mica blanca) y a coloides organominerales en la materia orgánica. La acumulación inicial, en el caso de la pirita autigénica y de los coloides organominerales de la Facies Zaratán, se produjo por coprecipitación en la pirita y por adsorción en el carbono orgánico, en ambiente reductor ligado al medio sedimentario palustre en el que se sedimentó. En algunos casos, los óxidos e hidróxidos de hierro se encuentran concentrados en ferricretas desarrolladas en paleosuelos, generados en ambiente oxidante. En las rocas consideradas en este estudio, el mecanismo fundamental de movilización de arsénico al agua subterránea correspondería a la desorción de arsénico en óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en condiciones oxidantes y alcalinas. Posiblemente, además de esa movilización a partir de óxidos e hidróxidos, se haya producido cierta movilización en relación con mecanismos de desorción de arsénico en procesos de degradación y transformación de la materia orgánica especialmente en los materiales de la Facies Zaratán.

A partir de los resultados de este estudio se ha establecido la correlación espacial, a grandes rasgos, entre las anomalías en roca y en agua y es posible orientar los trabajos de localización de otras zonas con altos contenidos de arsénico, priorizando aquellas en las que las litologías y las condiciones de sedimentación puedan ser las adecuadas para fijar el arsénico, y sea posible su posterior movilización a las aguas subterráneas. Sin embargo, debido a la anisotropía y heterogeneidad de los acuíferos y a la carencia de datos sobre los detalles constructivos de las captaciones, no es factible explicar la diversidad de contenidos de arsénico observados en algunas captaciones concretas. Se desprende que la presencia de arsénico en las aguas subterráneas es el resultado de un proceso multifactorial complejo, en el que es necesario conocer en detalle los factores y mecanismos físico-químicos involucrados, en cada caso, en su retención y movilización.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas y a la Confederación Hidrográ-

fica del Duero, del Ministerio de Medio Ambiente, la autorización para la publicación de los dos estudios, realizados por los autores, sintetizados en este trabajo. Nuestro agradecimiento a D. José Luis Barroso (Confederación Hidrográfica del Duero), por la aportación de algunos de los datos hidroquímicos utilizados en esta publicación, y a Dña. Irene Bustamante y a D. Juan Ramón Colmenero, por la lectura crítica del manuscrito. También agradecemos a D. Gilberto del Rosario (Centro de Apoyo Tecnológico, Universidad Rey Juan Carlos) su asistencia en la realización de los trabajos de microscopía electrónica. Por último, queremos que esta publicación sirva como pequeño homenaje a Pedro del Olmo, fallecido en julio de 2003, por su participación en este estudio, en el que mostró su entusiasmo aún cuando su salud ya estaba muy mermada.

Referencias

- Alonso Gavilán, G. (1981): *Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno en el borde suroccidental de la Cuenca del Duero (provincia de Salamanca)*. Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 435 p.
- Alonso Gavilán, G. (1984): Evolución del sistema fluvial de la Formación Areniscas de Aldearrubia (Paleógeno superior) (Provincia de Salamanca). *Mediterránea. Serie Geología*, 3: 107-130.
- Alonso Gavilán, G. (1986): Paleogeografía del Eoceno superior-Oligoceno en el SO de la Cuenca del Duero (España). *Studia Geologica Salmantica*, 22: 71-92.
- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. y Kato, K. (2003): Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: Sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 77: 109-131.
- Aragón Sanz, N., Palacios Díez, M., Avello de Miguel, A., Gómez Rodríguez, P., Martínez Cortés, M. y Rodríguez Bernabeu, M. J. (2001): Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la Comunidad de Madrid. *Revista Española de Salud Pública*, 75: 421-432.
- Armenteros, I. (1986): *Estratigrafía y sedimentología del Neógeno del sector suroriental de la Depresión del Duero*. Ediciones Diputación de Salamanca. Serie Castilla y León, 1. 471 p.
- Armenteros, I. (1991): Contribución al conocimiento del Mioceno lacustre de la Cuenca terciaria del Duero (sector centro-oriental, Valladolid-Peñaflor-Sacramento-Cuellar). *Acta Geológica Hispánica*, 26: 97-131.
- Armenteros, I. y Corrochano, A. (1994): Lacustrine record in the continental Tertiary Duero basin (northern Spain). En: *Global Geological Record of Lacustrine Basins*. I. (Gierlowski, E. y Kelts, K. Eds.). Cambridge University Press, 47-52.
- Armenteros, I., Bustillo, M. A. y Blanco, J. A. (1995): Pedogenic and groundwater processes in closed Miocene basin (northern Spain). *Sedimentary Geology*, 99: 17-36.
- Armenteros, I., Corrochano, A., Alonso-Gavilán, G., Carballeira, J. y Rodríguez, J. M. (2002): Duero basin (northern Spain). En: *The Geology of Spain. 13 Tertiary*. (Gibbons, W. y Moreno, T. Eds.). The Geological Society of London, 309-315.
- Barroso, J. L., Lillo, J., Sahún, B. y Tenajas, J. (2002): Caracterización del contenido de arsénico en las aguas subterráneas de la zona comprendida entre el río Duero, el río Cega y el Sistema Central. *Presente y Futuro del agua subterránea*

- en España y la Directiva Marco Europea, Zaragoza, 77-84.
- BGS-DPHE, British Geological Survey and Department of Public Health Engineering (2001): *Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh*. (Kinniburgh D.G. y Smedley P.L. Eds.). Volume 2: Final Report. BGS Technical Report WC/00/19, British Geological Survey. 267 p.
- Boyle, D. R., Turner R. J. W. y Hall G. E. M. (1998): Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environmental Geochemistry and Health*, 20: 199-212.
- Bustillo, M. A. y Martín-Serrano, A. (1980): Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, 36: 14-29.
- Carballeira, J. y Pol, C. (1986): Características y evolución de los sedimentos lacustres miocenos de la región de Tordesillas (Facies de las Cuestas) en el sector central de la Cuenca del Duero. *Studia Geologica Salmantica*, 22: 213-246.
- Colmenero, J. R., Rodríguez, J. M., Gómez, J. J. y Carrasco, P. (2001): Estratigrafía del subsuelo y evolución sedimentaria del sector sur de la cuenca terciaria del Duero. *Geotemas*, 3 (1): 129-132.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2001 a): *Estudio de la contaminación de las aguas subterráneas por contenido de arsénico*, 29 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2001 b): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 1ª Campaña año 2000*. 22 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2001 c): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 2ª Campaña año 2000*. 18 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2002 a): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 1ª Campaña año 2001*. 27 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2002 b): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 2ª Campaña año 2001*. 29 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2003 a): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 1ª Campaña año 2002*. 34 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2003 b): *Asistencia Técnica Construcción de piezómetros y sondeos. Red de nitratos. Segunda Fase. Muestreo 2ª Campaña año 2002*. 35 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Confederación Hidrográfica del Duero (2003 c): *Red de nitratos. 3ª Fase. Campaña de muestreo y análisis mayo-junio 2003*. 25 p. Archivos de la Confederación Hidrográfica del Duero.
- Corrales, I. (1982): El Mioceno al sur del río Duero (sector occidental). *Temas Geológico Mineros*, Instituto Geológico y Minero de España, 6: 709-713.
- Corrochano, A. (1977): *Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno en la provincia de Zamora*. Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 336 p.
- Corrochano, A. (1982): Costras ferralíticas y unidad basal del Paleógeno en Zamora. *Temas Geológico Mineros*, Instituto Geológico y Minero de España, 6 (1): 802-806.
- Corrochano, A., Carballeira, J., Pol, C. y Corrales, I. (1983): Los sistemas deposicionales terciarios de la depresión de Peñaranda-Alba y sus relaciones con la fracturación. *Studia Geologica Salmantica*, 19: 187-199.
- Corrochano, A., Fernández Macarro, B., Recio, C., Blanco, J.A. y Valladares, I. (1986): Modelo sedimentario de los lagos neógenos de la Cuenca del Duero. Sector Centro-Oriental. *Studia Geologica Salmantica*, 22: 93-110.
- Corrochano, A. y Armenteros, I. (1989): Los sistemas lacustres neógenos de la cuenca terciaria del Duero. *Acta Geológica Hispánica*, 24 (3-4): 259-279.
- De Vicente, G., Gonzalez-Casado, J. M., Muñoz-Martín, A., Giner, J. y Rodríguez-Pascua, M. A. (1996): Structure and Tertiary evolution of the Madrid Basin. En: *Tertiary basins of Spain the stratigraphic record of crustal kinematics*. (Friend, P.F. y Dabrio, C.J. Eds.). Cambridge University Press, 263-267.
- Fernández García, P., Mas, R., Rodas, M., Luque del Villar, F. J. y Garzón, M. G. (1989): Los depósitos aluviales del paleógeno basal en el sector suroriental de la cuenca del Duero (provincia de Segovia): evolución y minerales de la arcilla característicos. *Estudios Geológicos*, 45: 27-44.
- García-Sánchez, A. y Álvarez-Ayuso, E. (2003): Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 69-79.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. y Korotev, R. L. (1984): The 'North American shale composite': its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469-2482.
- Hernández García, M. E. y Fernández Ruiz, L. (2002): Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (2): 119-130.
- IGME (1982): *Hoja del Mapa hidrogeológico de España, a escala 1:200.000, nº 37 de Salamanca*, 4 p.
- IGME (2004): *Mapa Geológico de España, a escala 1:2.000.000*.
- ITGE (1989): *Hoja del Mapa hidrogeológico de España, a escala 1:200.000, nº 29 de Valladolid*, 29 p.
- ITGE (1991 a): *Hoja del Mapa hidrogeológico de España, a escala 1:200.000, nº 30 de Aranda de Duero*, 24 p.
- ITGE (1991 b): *Hoja del Mapa hidrogeológico de España, a escala 1:200.000, nº 38 de Segovia*, 22 p.
- Jiménez, E. (1973): El Paleógeno del borde SW de la Cuenca del Duero. II: La Falla de Alba-Villoria y sus implicaciones estratigráficas y geomorfológicas. *Studia Geologica Salmantica*, 5: 107-136.
- Jiménez, E., Corrochano, A. y Alonso Gavilán, A. (1983): El Paleógeno de la Cuenca del Duero. En: *Libro Jubilar J. M. Ríos. Tomo II. Geología de España* (Comba, J.A. Ed.). IGME, 489-494.
- Matschullat, J., Ottenstein, R. y Reimann, C. (2000): Geochemical background- can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39(9): 990-1000.
- Mediavilla, R. y Dabrio, C. J. (1988): Controles sedimentarios neógenos en la Depresión del Duero (sector central). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 1: 187-196.
- Mediavilla, R., Dabrio, C. J., Martín-Serrano, A. y Santisteban, J. I. (1996): Lacustrine systems of the Duero Basin: evolution and controls. En: *Tertiary basins of Spain the stratigraphic record of crustal kinematics*. (Friend, P.F. y Dabrio, C.J. Eds.). Cambridge University Press, 228-236.
- Molina, E., García Talegón, J. y Vicente, M. A. (1997): Palaeoweathering profiles develop on the Iberian Hercynian

- Basement and their relationship to the oldest Tertiary surface in central and western Spain. En: *Recognition, Reconstruction and Palaeoenvironmental Reconstruction*. (Widdowson, M. Ed.) Geological Society of London, Special Publication, 120: 175-185.
- Navarro, A., Fernández Uría, A. y Doblas Domínguez, J. G. (1989): *Las aguas subterráneas en España. Estudio de síntesis*. ITGE, Madrid. 591 p.
- Nriagu, J. O. (Ed.) (1994): *Arsenic in the environment. Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. Advances in Environmental Science and Technology. Wiley Series. 27. 320 p.
- O'Neill, P. (1996): Arsenic. En: *Heavy Metals in Soils*. (Alloway, B. J. Ed.). 105-121.
- Pérez González, A., Martín-Serrano, A. y Pol, C. (1994): Depresión del Duero. En: *Geomorfología de España*. (Gutiérrez Elorza, M. Ed.). Rueda, Madrid, 351-388.
- Pol, C., Buscaloni, A., Carballeira, J., Frances, V., López-Martínez, N., Marandat, B., Moratalla, J. J., Sanz, J. L., Sige, B. y Villatte, J. (1992): Reptiles and mammals from the late Cretaceous new locality Quintanilla del Coco (Burgos province, Spain). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie. Abhandlungen*, 143 (3): 279-314.
- Portero, J.M., del Olmo, P., Ramírez, J. y Vargas, I. (1982): Síntesis del Terciario continental de la Cuenca del Duero. *Temas Geológico Mineros*, IGME, 6 (1): 11-40.
- Querol, R. (2003): Nota sobre las relaciones entre los datos sintetizados de gravimetría y aeromagnetismo y la estructura de la Península Ibérica. *Boletín Geológico y Minero*, 114 (1): 133-135.
- Sahún, B., Niñerola, S., Gómez, J. J., Lillo, J., del Olmo, P. y Hernández, A. (2003): *Estudio del contenido de arsénico en la zona central de la Depresión del Duero*, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas, 192 p. Biblioteca del Ministerio de Medio Ambiente.
- Sánchez, A., Delgado, C., García-Hernán, O., Sahún, B. y Ballester, A. (1990): Cuenca del Duero. En: *Unidades hidrogeológicas de la España peninsular e Islas Baleares* (Sánchez, A. Ed.). Servicio Geológico, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, Madrid. *Informaciones y estudios*, 52, 32 p.
- Santisteban, J. I. y Martín-Serrano, A. (1991): El Paleógeno del sector suroccidental de la Cuenca del Duero: Nueva división estratigráfica y controles sobre su sedimentación. En: *Libro homenaje a Oriol Riba*. (Colombo, F. Ed.). *Acta Geológica Hispánica*, 26 (2): 133-148.
- Santisteban, J. I., Mediavilla, R., Martín-Serrano, A. y Dabrio, C.J. (1996 a): The Duero Basin: a general overview. En: *Tertiary basins of Spain the stratigraphic record of crustal kinematics*. (Friend, P.F. y Dabrio, C.J. Eds.). Cambridge University Press, 183-187.
- Santisteban, J. I., Mediavilla, R., y Martín-Serrano, A. (1996 b): Alpine tectonic framework of south-western Duero basin. En: *Tertiary basins of Spain the stratigraphic record of crustal kinematics*. (Friend, P. F. y Dabrio, C. J. Eds.). Cambridge University Press, 188-195.
- Smedley P.L. y Kinniburgh D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R. y Wanty, R. B. (2000): Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water*, 38: 589-604.
- Welch, A. H. y Stollenwerk, K. G. (Eds.) (2002): *Arsenic in ground water. Geochemistry and occurrence*. Academic Publishers. Kluwer. 488 p.

*Manuscrito recibido el 11 de diciembre de 2003
Aceptado el manuscrito revisado el 27 de abril de 2004*